JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

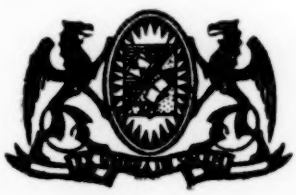
HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 120



1929

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 120

(Neue Folge)

Erstes und zweites Heft

(September 1928)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen.

K. Elbs und O. H. Schaaf: Zur Kenntnis der Azopikrinsäure. Mit 3 Figuren 1

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.

F. Krauss und G. Schrader: Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle. IV. Cyano-oxo-Salze des Osmiums 36

B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa: Über das Vorkommen von d-β-Pinen 41

Drittes, viertes und fünftes Heft

(Oktober 1928)

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Umwandlung von Chinazolonen in Triazolderivate. (Nach Versuchen von Willi Köhler, Siegfried Gottfried, Herbert Arnold und Helmut Herrmann) 49

Gustav Heller und Ludwig Hessel: Über 4-Chlor-2-aminobenzoesäure 64

Ernst Darmstaedter: Zur Geschichte des Äthers (Diäthyläthers) 74

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

192. Alfred Bertho: Die Reaktionen der starren Azide. (Zusammenfassende Abhandlung.) 89

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Ernst Deussen: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe 119

Sechstes und siebentes Heft

(November 1928)

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule in Dresden.

A. Heiduschka und H. Schuster: Beiträge zur Kenntnis der Fettsäureglyceride 145

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

K. Brand und A. Modersohn: Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- und Polynitroverbindungen 160

J. Traubenberg und E. Wasserman: Chlorierung des Naphthalins in Benzollösung 177

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Upsala, Schweden.

Bertil Englund: Über einige Verbindungen von α-Glykolen mit Arsensäure und Arson-essigsäure . . . 179

Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien. Vorstand: Prof. Dr. Friedrich Böck.

Karl Beaucourt und Eckhard Hämmerle: Präparatives zur Nitrierung des Phenols 185

Achtes Heft

(November 1928)

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller: Bernsteinsäurederivate aus Acylbenzylcyaniden. (Nach Versuchen von Helmut Herrmann und Gerhard Spielmeyer). 193

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Gießen.

K. Brand und Heinrich Pabst: Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe. (Gleichzeitig 12. Mitteilung über Thiophenole) 199

A. E. Tschitschibabin: Zur Frage nach der Existenz einer zweiten Oxalsäure 214

F. Chemnitius: Über eine Methode der technischen Gewinnung des Scopolamins 221

Neuntes und zehntes Heft

(Januar 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Technikum in Odessa.

P. Petrenko-Kritschenko: Über das Gesetz der Periodizität. Mit 2 Figuren 225

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Kurt Schneider: Molekülverbindungen organischer Jodide mit Schwefel. Mit 12 Figuren 238

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

K. H. Slotta und K. R. Jacobi: Über organische Quecksilberbasen und ihre Salze. Mit 8 Figuren . . . 249

Elftes und zwölftes Heft

(Februar 1929)

Mitteilung aus der Organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Rostock.

F. Bachér: Studien zur Truxin- und Truxillsäuresynthese. Mit 3 Figuren 301

Autorenregister 339

Sachregister 342

Formelregister 351

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

Zur Kenntnis der Azopikrinsäure

Von

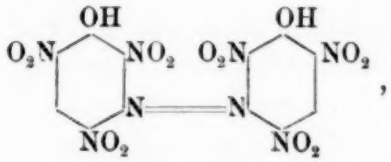
K. Elbs und **O. H. Schaaf**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 19. Juni 1928)

Theoretischer Teil

Die Azopikrinsäure, das 2,4,6,2′,4′,6′-hexanitro-5,5′-dioxyazobenzol,



wurde zum erstenmal von K. Elbs und F. Schliephake[1]) durch Nitrierung von m-Azophenol in konzentrierter Schwefelsäurelösung und unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure mit einem Überschuß an Kaliumnitrat bei niederer Temperatur dargestellt.

Bei der großen Bedeutung, welche die Pikrinsäure in der Sprengstoff- und Farbstoffindustrie besitzt, war es von Interesse, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Azopikrinsäure kennen zu lernen und mit denen der Pikrinsäure zu vergleichen.

Die Untersuchungen Schliephakes über die Leitfähigkeit der Azopikrinsäure ergaben, daß wir es mit einer sehr starken zweibasischen organischen Säure zu tun haben, die fast doppelt so stark in wäßriger Lösung dissoziiert ist als ihr Analogon, die Pikrinsäure.

---

[1]) F. Schliephake, Inaug.-Diss. Gießen 1923.

I. In dieser Arbeit wurde versucht, Ester und Äther der Azopikrinsäure, die seither noch unbekannt waren, zu bilden, wobei sich herausstellte, daß eine Veresterung dieser starken Säure unmöglich ist. Die Äther der Azopikrinsäure, die sehr leicht verseifbar sind, wurden ganz rein nur auf Umwegen gewonnen. Sie zeigten eine sehr auffallende Farbvertiefung gegenüber der Azopikrinsäure, die wohl auf eine intramolekulare Umlagerung unter Bildung von aci-Äthern schließen läßt.

Die Äther der Nitrophenole, des o-, p-, m-Nitrophenols, sowie des Trinitrophenols, die schon lange bekannt sind, sind in reinem Zustande fast farblos. Auch die beiden von uns hergestellten m-Nitroäthoxy- und Nitromethoxybenzole zeigten keine Färbung.

Daß sich aber die Isomerie der Nitrophenole nicht allein auf die Salze, sondern auch auf die Ester erstreckt, hat Hantzsch[1]) untersucht und beweisen können; er hat aus den Silbersalzen der Nitrophenole mit Halogenalkylen in geringer Menge Äther erhalten, die im Gegensatz zu den Isomeren farbig waren. Diese Äther haben die Tendenz, sich in den farblosen, echten Nitrophenoläther umzulagern.

Während das Nitrierungsprodukt des m-Azoanisols und m-Azophenetols kaum dunkler orange gefärbt ist, als die zugehörigen nicht nitrierten Azoäther und deshalb auch eine weniger intensive Farbe hat, als die rotgelbe Azopikrinsäure, fanden wir, daß die Farbe des Methyläthers der Azopikrinsäure nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol in Rot umschlug, und daß sich der Äther besonders leicht zur Säure verseifen ließ. Die qualitative Beobachtung genügte, um die wesentliche Farbvertiefung der Methylverbindung festzustellen. Der Äthyläther wurde nun aus Alkohol umkrystallisiert und daraus in Form einer dunkel rotgelben krystallinischen Verbindung erhalten.

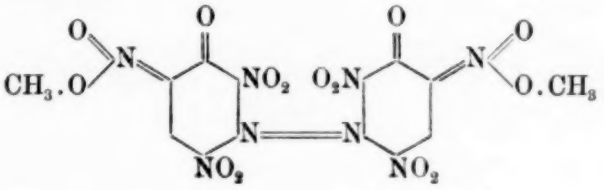
Die Vermutung liegt nahe, daß ebenfalls bei den Estern der Azopikrinsäure eine intramolekulare Umlagerung schon durch den Eisessig hervorgerufen wird und deshalb eine chinoid konstituierte Verbindung angenommen werden kann. Für die chinoide Form spricht vielleicht auch der Umstand, daß An-

[1]) Ber. **39**, 1073 (1906); **40**, 330 (1907).

lagerungsverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht nachgewiesen werden konnten.

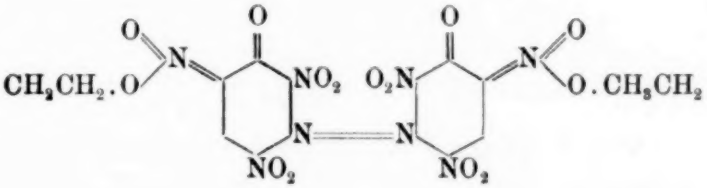
Deshalb kann auch die Farbvertiefung und Konstitution dieser Ester im Sinne der Hantzschschen Umlagerungstheorie gedeutet werden:

I.

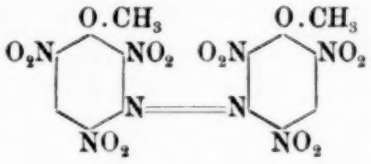


aci-Äther, tiefrot gefärbt

II.

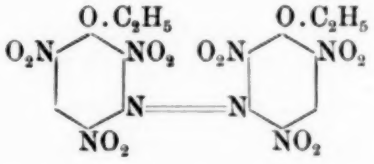


III.



echte Äther, orange gefärbt

IV.

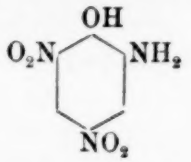


Wenn auch für die Annahme der chinoiden Konstitution vieles spricht, dürfte doch, nach den Untersuchungen Balys[1]), der feststellte, daß bei den Nitroverbindungen die Absorptionsbänder bei ganz anderen Konzentrationen erscheinen als bei den Chinonen, und daß die Kurven der nitrierten Dimethylaniline mit denen der nitrierten Aniline sehr große Ähnlichkeit aufweisen, die chinoide Bindung bei den Nitrophenolsalzen und -äthern etwas zweifelhaft geworden sein, so daß die Frage nach der Konstitution der vorliegenden roten Äther noch einer genaueren Aufklärung bedarf. Ausgeschlossen erscheint es nicht, daß auch Ursachen wie Valenzelektronenlockerungen bei der Farbvertiefung mitgespielt haben können.

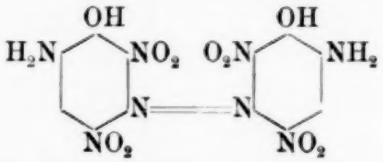
---

[1]) Baly, Tuck, Marsden, Journ. Chem. Soc. **97**, 571.

II. Das Reduktionsprodukt der Pikrinsäure bei partieller Reduktion ist ein bekannter Farbstoff, die Pikraminsäure.

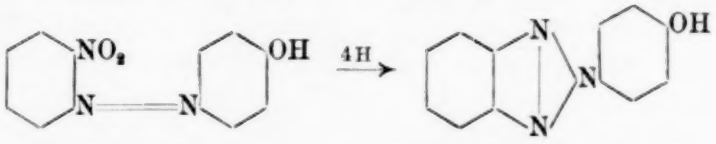


Es wurde nun auch versucht, die Azopikrinsäure partiell zu reduzieren, um auf diese Weise die Azopikraminsäure zu erhalten.



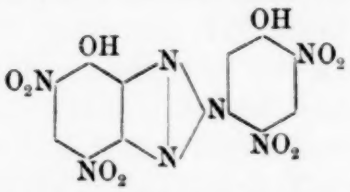
Jedoch nach verschiedenen Methoden mit erprobten Reduktionsmitteln gelangten wir immer wieder zu einem Reduktionsprodukt, das die gesuchte Azopikraminsäure nicht sein konnte.

Da die Azoverbindungen, die eine zu der Azogruppe in o-Stellung benachbarte Nitrogruppe besitzen, bei der Reduktion der letzteren sehr leicht einen Triazolring bilden, z. B. wird Nitrobenzolazophenol zu dem Oxyphenylphentriazol reduziert,



so lag diese Vermutung bei der Azopikrinsäure sehr nahe. Deshalb wurden die Reduktionen späterhin so ausgeführt, daß nur 4 Mol Wasserstoff auf 1 Mol Azopikrinsäure angewandt wurden, und diese neue Verbindung näher untersucht.

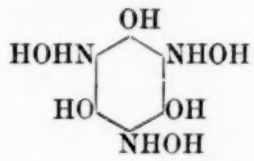
Elementaranalysen und eine katalytische Reduktion mit nascierendem Wasserstoff ergaben dann auch wirklich, daß der neuen Verbindung folgende Konstitution zukommt:



Der neue Körper wäre als Pentanitrodioxyphenylphentriazol zu bezeichnen.

Nach den ausgeführten Reduktionsversuchen oder in Anbetracht der Tatsache der leichten Bildung des Triazolrings, scheint die Darstellung der Azopikraminsäure kaum möglich.

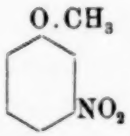
III. Die Azopikrinsäure erwies sich gegen Alkali sehr unbeständig. Natronlauge zersetzte die Azopikrinsäure zu braunen schmierigen Produkten, die nicht weiter untersucht werden konnten, während Pottasche und Soda, im Überschuß angewandt, die Säure abbauen, aber dafür ein neues einheitliches Produkt bilden, das sich leicht oxydiert. Nach gut übereinstimmenden Verbrennungen dürfte eine neue Verbindung mit folgender Konstitution vorliegen:

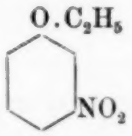


Das Oxydationsprodukt erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Trinitrophloroglucin.

IV. Da die Ausbeute an reinem m-Azophenol bei der Diazotierung und dem Verkochen des diazotierten m-Nitranilins nur sehr schlecht ist — sie beträgt in den seltensten Fällen bis zu 55% —, sahen wir uns veranlaßt, die Diazotierung schon bei dem m-Nitranilin vorzunehmen und dieses zum m-Nitrophenol zu verkochen. Das in guter Ausbeute gewonnene m-Nitrophenol zum Azophenol zu reduzieren, war die weitere Aufgabe. Der Versuch, das m-Nitrophenol elektrolytisch zu reduzieren, welcher schon früher nach einer unveröffentlichten Arbeit von Elbs und Klappert unternommen worden war, sowie die Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge erwiesen sich als unbrauchbar.

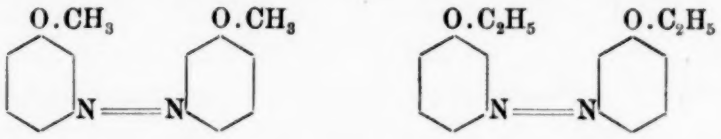
Die glatte Reduktion zu ganz reinem Azoprodukt war erst möglich nach Schutz der Hydroxylgruppen durch Alkylieren.





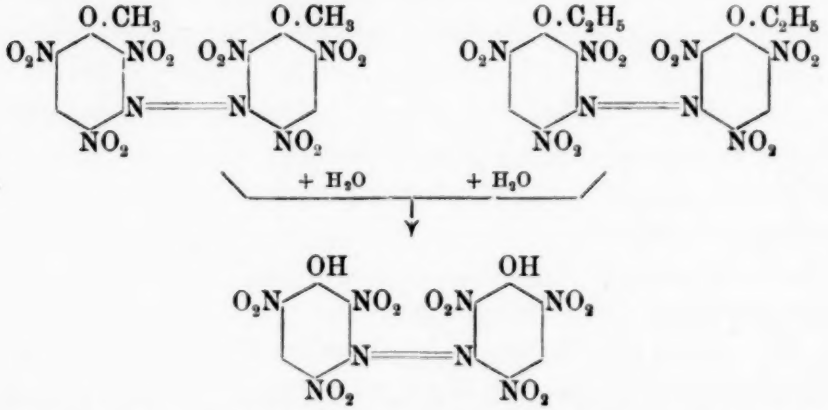
Es wurde der Methyl- und Äthyläther des m-Nitrophenols reduziert. Im Gegensatz zu der Reduktion des m-Nitranilins erhielten wir bei der Reduktion der beiden vorgenannten Äther

mit Zinkstaub und Natronlauge nach einmaligem Umkrystallisieren sofort ganz reines m-Azoanisol und Azophenetol.



Während das m-Azoanisol und m-Azoxyphenetol noch unbekannt waren, wie auch ihre sehr unbeständigen Hydrazoverbindungen, fanden wir in der Literatur das m-Azophenetol in einer ungefähr vor 50 Jahren von Buchstab[1]) ausgeführten Arbeit erwähnt. Dieser erhielt die Verbindung auf anderem Wege, und zwar durch Behandeln von m-Nitrophenetol mit Natriumamalgam. Wenn auch Buchstab die Verbindung nicht näher untersucht hat, so scheint es sich doch bei der ungefähren Übereinstimmung der Schmelzpunkte um die nämliche Substanz zu handeln.

Die Nitrierung der alkylierten m-Azophenole bei tiefer Temperatur mit konzentrierter Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäurelösung unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure führte ebenfalls zu reinen Hexanitroprodukten, die sich sehr leicht mit Wasser zur Azopikrinsäure verseifen ließen.



Dieses Verfahren gibt bessere Ausbeuten, da die lästigen Nebenprodukte bei der Reduktion und die Verharzung beim Verkochen zum Phenol kaum beobachtet worden sind. Auf diese Art ist ein Weg gefunden, Azopikrinsäure schnell und in größerer Menge zu erhalten.

---

[1]) Buchstab, dies. Journ. [2] 29, 299 (1884).

V. Die optischen Eigenschaften der Azopikrinsäure und deren Salze verglichen mit denen des m-Azophenols und der Pikrinsäure sind eingehend mit dem gewöhnlichen Spektralapparat, sowie mit dem König-Martensschen Spektralphotometer untersucht worden. Die Ergebnisse werden erst am Schluß im Zusammenhang betrachtet werden.

Experimenteller Teil

Darstellung der Azopikrinsäure und ihrer Äther

Die Azopikrinsäure wurde nach K. Elbs und F. Schliephake[1]) und durch Verseifen des m-Hexanitroazoanisols bzw. -phenetols dargestellt.

Darstellung des Hexanitroazoanisols und Hexanitroazophenetols

Das m-Nitranilin wird diazotiert und mit Wasser zum Nitrophenol verkocht. Das m-Nitrophenol wird dann äthyliert bzw. methyliert und der m-Nitrophenoläther zur Azoverbindung reduziert.

I. Reduktion von alkyliertem m-Nitrophenol zum Alkylderivat des m-Azophenols

a) Reduktion des m-Nitroanisols zu m-Azoanisol

In einem Rundkolben von 1—$^1/_2$ Liter werden 40 g m-Nitroanisol in 300—400 ccm Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit mit einem Rührer, der durch einen Kugelkühler geführt wird (während zweckmäßigerweise auch seitlich ein Rückflußkühler angebracht ist), dauernd in Bewegung gehalten. Dann werden etwa 50 g Zinkstaub (je nach Reinheitsgrad) und 200 ccm Natronlauge (40 g NaOH auf 100 ccm) allmählich zugegeben. Nach 2—3 Stunden entfärbt sich die Lösung etwas und wird jetzt durch einen Heißwassertrichter abfiltriert bzw. abgenutscht und der Filterrückstand mit wenig warmem Alkohol von dem noch anhaftenden Azoxyprodukt befreit. Das Filtrat wird eingeengt und in wenig kaltes Wasser gegossen, falls die Krystallisation nicht schon

---

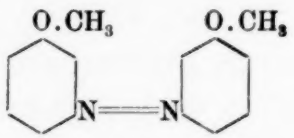
[1]) K. Elbs u. F. Schliephake, Ber. 55, (1922); Inaug.-Diss. Gießen 1923.

vorher erfolgt sein sollte, das ausgefallene Azoxyprodukt abgenutscht und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Mit Äther aus dem Filtrat ausgezogenes Azoxyanisol erhielt man sofort rein mit dem Schmp. 49° in gelben Krystallen, die sich an der Luft leicht röten. Die Substanz wird weiterhin in 300 ccm Alkohol gelöst und unter sofortiger Zugabe von 15 g Natronlauge auf dem Wasserbade unter Verwendung eines Rückflußkühlers zum Sieden erhitzt. Unter Umschütteln werden nach und nach 18 g Zinkstaub zugegeben und noch eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird durch einen Heißwassertrichter abfiltriert und auf 100 ccm eingeengt. Schon in der Wärme scheiden sich reichlich fein orangegelbe Nadeln ab. Auf der Nutsche abgesaugt, werden die Krystalle mehrmals mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und das Filtrat im Bedarfsfalle zur Erzielung einer guten Ausbeute ausgeäthert.

Die neue Verbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne feine orangegelbe Nadeln, die bei 76—77° schmelzen.

Die Ausbeute beträgt 80%. Die Verbindung ist in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig leicht löslich, etwas löslich in Salzsäure, unlöslich in Wasser.

Der Analyse zufolge kommt ihr folgende Formel zu:



20,190 mg gaben 51,125 mg CO_2 und 10,935 mg H_2O.

6,475 mg „ bei einem Barometerstand von 720 mm und T = 17° C ein Volumen von 0,71 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
C	69,39	69,08 %
H	5,83	6,06 „
N	11,57	11,95 „

Die neue Verbindung wird als m-Dimethoxyazobenzol oder mit Rücksicht auf ihre Darstellung aus m-Nitroanisol als m-Azoanisol bezeichnet.

Über Azoxyverbindungen ist von Rotarski[1]) gearbeitet worden, der in seinen Arbeiten den Unterschied zwischen den

[1]) Rotarski, Ber. **41**, 865 (1908).

gewöhnlichen und anisotropflüssigen Azoxyverbindungen festlegen wollte.

So wurde von ihm bereits das m-Azoxyanisol durch Behandeln des m-Nitroanisols mit einer Lösung von metallischem Natrium in Methylalkohol dargestellt. Die Schmelzpunkte der bei beiden Verfahren gefundenen Azoxyverbindnngen stimmen ungefähr überein. Rotarski glaubte, auch durch Destillation des m-Azoxyanisols mit Eisenfeile zu dem Azoanisol gekommen zu sein, wobei es sich aber, was der von ihm angegebene Schmelzpunkt am besten beweist, nur um ein Gemisch von Azoxy- und Azoprodukt gehandelt haben kann.

Auch wurde bei den vorliegenden Untersuchungen gefunden, daß der Sauerstoff der Azoxygruppe nur schwer abgegeben wird. Das Hydrazoprodukt, das auch noch unbekannt war, erhält man durch weitere Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge; es wurde nicht näher untersucht. Es löst sich etwas schwer in Alkohol und wird in Lösung beim Erwärmen unter gleichzeitigem Einblasen von Luft wieder vollständig zur Azoverbindung oxydiert.

b) Reduktion des m-Nitrophenetols zu m-Azophenetol

Da die Reduktion von m-Nitroanisol gute Ausbeuten an ganz reinem m-Azoprodukt ergab, schien es interessant, auch das Verhalten des m-Nitrophenetols bei der alkalischen Reduktion näher zu untersuchen.

Während das m-Azoanisol zuerst hier dargestellt worden war, so war es schon früher, nach einer sehr alten Literaturangabe, Buchstab[1]) gelungen, das m-Azophenetol durch Behandeln des m-Nitrophenetols mit Natriumamalgam zu erhalten. Er gelangte so zu einer Verbindung, die bei 90—91° schmilzt und in orangegelben Prismen (aus Alkohol) krystallisiert. Nach den hier folgenden Untersuchungen scheint es sich bei beiden Darstellungsmethoden um die nämliche Substanz zu handeln. Azoxy- und Hydrazoprodukte dieses Phenetols waren jedoch bisher unbekannt.

Die Reduktion des m-Nitrophenetols wurde wie beim m-Nitroanisol nicht elektrolytisch, sondern mit Zinkstaub aus-

[1]) Buchstab, dies. Journ. [2] 29, 299 (1884).

geführt. Die elektrolytische Reduktion würde bei diesen beiden alkylierten Nitrophenolen selbstverständlich ebensogut durchzuführen sein.

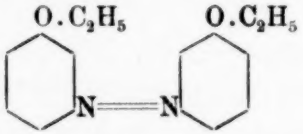
Die neue Substanz krystallisiert aus Alkohol in orangegelben stumpfen Prismen von Schmp. 75—76°.

Das Azoxyphenetol, von dem keine Elementaranalysen gemacht worden sind, wird nun abermals in Alkohol gelöst, mit 20 g Natronlauge versetzt und am Rückflußkühler unter allmählicher Zugabe von 20 g Zinkstaub zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung gelbe Farbe zeigt. Die Lösung wird heiß abfiltriert, eingeengt, worauf sich dann beim Erkalten orangegelbe Krystalle abscheiden.

Das Hydrazoprodukt krystallisiert in hellgelben, fast farblosen Krystallen vom Schmp. 78—80°.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man die Azoverbindung in Form langer, flacher Prismen von oranger Farbe Schmp. 90°.

Nach der ausgeführten Analyse kommt der Verbindung folgende Konstitution zu:



19,865 mg gaben 51,53 mg CO_2 und 12,07 mg H_2O.

6,275 mg „ bei einem Barometerstand von 720 mm und T = 17° C ein Volumen von 0,624 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
C	71,07	70,77 %
H	6,71	6,79 „
N	10,37	10,86 „

m-Diäthoxyazobenzol oder m-Azophenetol ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig und Äther, unlöslich in Wasser.

Ausbeute 80—85%.

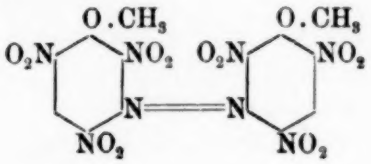
Die gute Darstellungsweise dieser beiden Azoäther gab mir nun Veranlassung, Nitrierungsversuche anzustellen, um auf diesem Wege zu den entsprechenden Äthern der Azopikrinsäure zu gelangen.

II. Nitrierung des m-Azoanisols und Azophenetols zu dem Hexanitroazoanisol bzw. -phenetol

a) Nitrierung des m-Azoanisols

Die trockene Substanz wird zuerst fein zerrieben, 4 g Azoanisol werden dann unter Eiskühlung in eine Lösung von 14 g Kaliumnitrat in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Schütteln allmählich eingetragen. Das Gemisch färbt sich unter Lösung des Azoanisols rot. Es ist darauf zu achten, daß sich am Rand des Kolbens keine ungelösten Teilchen absetzen, deren äußere Schicht nur vollkommen nitriert ist. Nach längerem Schütteln und nach mehrstündiger Einwirkung des Nitriergemisches setzt man noch 15—20 ccm rauchende Schwefelsäure zu, schüttelt wieder einige Zeit, indem man den Kolben kühlt, und läßt hierauf das Reaktionsprodukt in kaltem Wasser über Nacht stehen. Das Nitrierungsprodukt gibt man nach und nach unter Schütteln in eine Eis–Wassermischung und filtriert das ausfallende helle, rotgelbe Produkt sofort ab. Das Filtrat enthält keinerlei gelöste Nitroverbindung mehr, so daß hierbei keine Verseifung eingetreten sein kann. Der Filterrückstand wird zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die rotgelbe Substanz wird an der Luft getrocknet. Aus Eisessig wurde sie zuerst umkrystallisiert. Sie bildet kleine dunkelrotgelbe Nadeln mit dem Schmp. 126°. Späterhin wurde die neue Nitroverbindung nur noch aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert. Kleine rote bis rotbraune Krystalle, die bei 127° schmelzen.

Die Verbindung ist leicht in Eisessig, weniger in kaltem Alkohol und Äther löslich, ganz unlöslich in Wasser. Daß Nitrogruppen eingetreten waren, konnte schon an dem explosionsartigen Verpuffen beim schnellen Erhitzen des nitrierten Äthers erkannt werden. Nach gut übereinstimmenden Elementaranalysen kommen wir also auch bei der Nitrierung des m-Azoanisols zu einem Hexanitroprodukt, dem 2,4,6,2′,4′,6′-Hexanitro-5,5′-dimethoxyazobenzol



21,455 mg gaben 28,375 mg CO_2 und 3,540 mg H_2O.

3,71 mg „ bei einem Barometerstand von 720 mm und einer Temperatur von 17° ein Volumen von 0,72 ccm N = 21,21 %.

Berechnet für $C_{14}H_8O_{14}N_8$:		Gefunden:
C	32,81	33,08 %
H	1,57	1,84 „
N	21,88	21,21 „

Auf diese Weise gelangten wir zu dem Methyläther der Azopikrinsäure, der sich sehr leicht zur Säure verseifen läßt Aus Benzol ließ sich der Äther nicht umkrystallisieren; es trat immer Verharzung auf, aber es scheint trotzdem einwandfrei festgestellt, daß sich eine Benzolanlagerungsverbindung analog der Azopikrinsäure nicht gebildet hat.

Doppelverbindung mit Kohlenwasserstoffen haben sich sowohl bei dem Methyl- wie beim Äthyläther der Azopikrinsäure nicht gebildet. Auch in der Literatur fanden wir nichts über solche Anlagerungsverbindungen bei den Pikrinsäureäthern. Daß die Hydroxylgruppen bei der Pikrin- bzw. Azopikrinsäure an der Bindung beteiligt sind, ist nach den Arbeiten von Pfeiffer[1]) sehr unwahrscheinlich. Fernerhin haben A. Werner[2]) und P. Pfeiffer[3]) verschiedene Versuche und Überlegungen angestellt, die ihnen über die Bildung dieser Kohlenwasserstoffanlagerungsverbindungen zu folgenden Schlüssen Veranlassung gaben: Die Wasserstoffatome der nitroiden Komponente sind unbeteiligt an der Bindung mit der benzoiden, denn Trinitromesitylen gibt ebenso charakteristische Farbreaktionen wie seine Grundsubstanz, das Trinitrobenzol. Träger der Bindungsfähigkeit sind vielmehr die Nitrogruppen, zumal auch aliphatische Nitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen farbige Lösungen ergeben.

Die soeben besprochenen Versuche und Betrachtungen ließen uns den berechtigten Schluß ziehen, daß auch die beiden vorliegenden Hexanitroazophenoläther solche Molekülverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden.

---

[1]) P. Pfeiffer, a. a. O., S. 224.

[2]) A. Werner, Ber. 42, 4324 (1909).

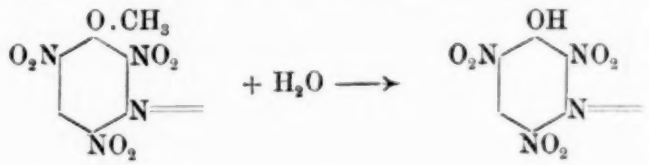
[3]) P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindung.

Aus diesem Grunde wurde nochmals reiner, aus Alkohol umkrystallisierter Nitroäther mit Benzol einige Zeit am Rückflußkühler gekocht nnd dann, da nach dem Erkalten Kristallisation nicht eintrat, die Lösung in einer Glasschale an der Luft bis zur Trockne verdunsten gelassen.

0,12 g der Substanz wurden abgewogen und dann auf 90—100° erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 0,025 g. Eine Benzolanlagerung hatte demnach nicht stattgefunden. Die 25 mg, die beim Erhitzen abgegeben wurden, können auf geringe Verseifung des Äthers zur Azopikrinsäure zurückzuführen sein.

Da sich die Pikrinsäureäther sehr leicht in die aci-Form umlagern, was Hantzsch[1]) einwandfrei nachgewiesen hat — eine Beobachtung, die ja auch bei den Azopikrinsäureäthern gemacht worden ist —, scheint das Verhalten der in der Hauptsache vorliegenden aci-Form des Äthers nichts Auffälliges, und durch diese intramolekulare Umlagerung mit der damit verbundenen Veränderung zweier an der Molekülverbindung sonst beteiligter Nitrogruppen eine Erklärung gefunden zu sein.

Verseifung der Nitroverbindung zur Azopikrinsäure,



Die vollständige Verseifung tritt schon ein, wenn die Substanz (2 g) 15 Minuten mit Wasser gekocht wird. Am besten führt man die Verseifung in der Weise aus, daß man die Substanz in verdünnter 20—30 prozent. alkoholischer Lösung unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure am Rückflußkühler kocht. Den nach dem Abkühlen erhaltenen Niederschlag krystallisiert man aus Benzol um. Die Azopikrinsäure wurde sogleich rein vom Schmp. 238° erhalten.

Ein anderes Verfahren ist, den Äther, der in Alkohol gelöst ist, einige Minuten mit der berechneten Menge festen Natriumhydroxyds zu kochen (Überschuß an NaOH darf nicht angewandt werden, da die Azopikrinsäure nicht alkalibeständig

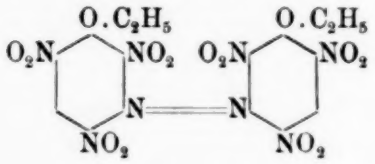
[1]) A. Hantzsch, Ber. 39, 1073 (1906).

ist). Die dunkelrote bis braune Flüssigkeit wird nach dem nicht vollständigen Erkalten mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird filtriert und mit ganz wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Aus Benzol umkrystallisiert, erhält man wieder reine Azopikrinsäure, die einen Schmp. von 236° zeigt. Die Verseifung geht so leicht, daß sie bei geringen Mengen am einfachsten durch Kochen mit verdünntem Alkohol ausgeführt werden kann.

b) Nitrierung des m-Azophenetols

Die trockene Substanz wird gut pulverisiert und das m-Azophenetol wie bei a) nitriert. Das Nitrierungsprodukt krystallisiert man aus Äthylalkohol um. Die neue Verbindung bildet kleine rote bis rotgelbe Krystalle vom Schmp. 138—139°. Sie ist leicht löslich in Eisessig, weniger in kaltem Alkohol, Benzol und Äther. In Wasser unlöslich.

Nach ausgeführten Stickstoffbestimmungen erhalten wir bei der Nitrierung (unter vorausgehender Sulfonierung) des m-Azophenetols das 2,4,6,2′,4′,6′-Hexanitro-5,5′-diäthoxyazobenzol



5,840 mg gaben bei einem Barometerstand von 720 mm und T. 17° ein Volumen von 1,05 ccm N = 20,11%.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_{14}N_8$:		Gefunden:
N	20,74	20,11 %

Der Äthyläther läßt sich ebenfalls leicht zur Säure verseifen und zeigt auch ebendieselbe Farbvertiefung beim Umkrystallisieren aus wasserfreiem Alkohol oder Eisessig, wie der zuvor behandelte Methyläther.

Ester und Äther der Azopikrinsäure

I. Ester

Das Verhalten der starken zweibasischen Azopikrinsäure, keine Ester zu bilden, bietet nichts Unerwartetes.

II. Äther

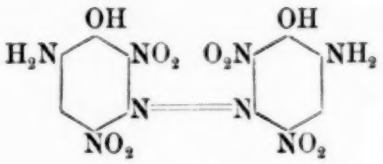
Ganz rein wurden die Äther nur auf dem Wege über die Nitrierung des m-Azoanisols und m-Azophenetols gewonnen.

Die Reduktion der Azopikrinsäure

Partielle Reduktion

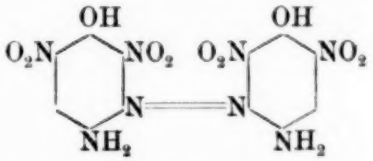
Die Versuche, durch partielle Reduktion das Diaminotetranitrodioxyazobenzol, die Azopikraminsäure, zu gewinnen, wurden nach genauerer Kenntnis der Pikraminsäure unternommen. In neutraler Lösung wurde die Azopikrinsäure mit drei verschiedenen Reduktionsmitteln, nämlich NaSH, NH_4SH und $NaHSO_3$, partiell zu reduzieren versucht.

I.



bzw.

II.



Verbindung I würde die Azopikraminsäure vorstellen. Verbindung II ist die der Isopikraminsäure [1]) analoge Isoazopikraminsäure; da aber bei der gewöhnlichen Reduktion der Pikrinsäure das Isoprodukt nur in geringer Menge erhalten wird, so dürfte diese zweite Möglichkeit auch für die Azopikraminsäure auszuschalten sein.

Reduktion mit NaSH.

Die Reduktion wurde zuerst analog der Pikrinsäurereduktion nach den Angaben von K. Brand [2]) ausgeführt.

3 g Azopikrinsäure werden in 30 ccm Wasser auf dem Wasserbade in einer kleinen Porzellanschale gelöst und dann mit Sodalösung vorsichtig neutralisiert. Es wurde ganz reines, lufttrockenes Ätznatron zur Herstellung der Natriumhydrosulfidlösung angewandt. Es mußte bei den kleinen Mengen,

[1]) Vgl. dort Ber. 38, 1593 (1905).

[2]) K. Brand, dies. Journ. [2] 74, 471 (1906).

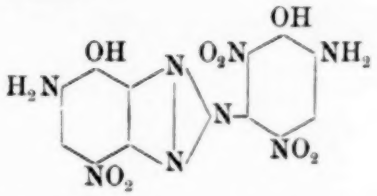
die partiell reduziert werden sollten, und in Anbetracht der sechs Nitrogruppen sehr genau gearbeitet werden, um lästige Nebenprodukte zu vermeiden.

(Auf 1 Mol Azopikrinsäure werden 3 Mol Natronlauge angewandt.) Die gesuchte Aminosäure wird mit verdünnter Essigsäure in Freiheit zu setzen versucht. Während bei der Reduktion der Pikrinsäure die Pikraminsäure sich sofort ausscheidet, mußte hier die Lösung weiter eingeengt werden, worauf nach dem Abkühlen ein Teil des Reduktionsproduktes ausfiel. Die braunschwarze Masse wurde abgesaugt und getrocknet. Sie erwies sich in verdünnter sowie konzentrierter Salzsäure auch bei längerem Erhitzen als unlöslich. Qualitative Untersuchungen ergaben dann auch, daß ein salzsaures Salz nicht vorliegt. Die dunkelbraune Substanz wurde daraufhin auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Medien untersucht. In Wasser, Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform ist sie unlöslich, in heißem Alkohol etwas löslich, aber leicht löslich in Aceton und Eisessig. Aus diesen beiden Lösungsmitteln die Substanz umzukrystallisieren, gelang nicht. Die neue Verbindung krystallisiert nicht, was auch Mikroskopbeobachtungen beweisen konnten. Sie bildet ein dunkelbraunes, amorphes Pulver und verbrennt beim schnellen Erhitzen lebhaft ohne große Detonation unter Zurücklassung von viel Kohle. Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt zwischen 230—270°. Beim schnellen und starken Erhitzen verpufft sie bei 275°.

Der im Filtrat zurückgebliebene Teil wurde daraufhin näher untersucht. Da auch dieses Reduktionsprodukt in der anfänglich zugesetzten Essigsäure leicht löslich scheint, wurde die Substanz mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt, abfiltriert und getrocknet. Dieses Reduktionsprodukt, das sonst die Eigenschaften der vorher besprochenen dunkelbraunen Substanz zeigt, ist dagegen etwas löslicher in Alkohol. Daraus gereinigt, kann es nur wieder durch starkes Einengen der Lösung bzw. Fällen mit Salzsäure gewonnen werden. Die Substanz ist etwas heller gefärbt, nicht krystallin, schmilzt aber unter Zersetzung bei 175—180°. Dieselbe Reduktion wurde noch mehrmals wiederholt, wobei bis zu 5 g Substanz angewandt wurden (1,03 g NaOH). Bei den weiteren Reduktionen wurde jedoch nicht mehr mit Essigsäure angesäuert, sondern direkt mit verdünnter Salzsäure

(die Hydroxylgruppen regeneriert), wobei die neue Verbindung fast vollständig ausfiel. Da das Reduktionsprodukt in Benzol unlöslich ist, konnte etwa unveränderte Azopikrinsäure mit Benzol entfernt werden.

Es war anzunehmen, daß in beiden Verbindungen die orthoständige Nitrogruppe reduziert worden war und mit der Azogruppe den Triazolring gebildet hatte. Die dunkler gefärbte und nicht schmelzende Substanz wäre dann vielleicht als die Triazolpikraminsäure anzusehen, der folgende Konstitution zukommen würde:



Um einwandfrei die Bildung einer Triazolverbindung nachweisen zu können und um die neue Verbindung ganz rein zu erhalten, wurde die Reduktion so ausgeführt, daß 4 Mol Wasserstoff auf 1 Mol Azopikrinsäure angewandt wurden.

2 g azopikrinsaures Natrium wurden deshalb in Wasser gelöst und in einem kleinen Rundkolben NaSH-Lösung unter Schütteln allmählich eingetragen (auf 1 g Substanz 0,07 g NaOH). Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, wenig löslich in heißem Wasser. Die Substanz krystallisiert nicht und fällt nur schwer aus dem Lösungsmittel aus. Durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure scheidet sie sich jedoch sofort rein aus. Das braune amorphe Pulver verbrennt beim Erhitzen sehr lebhaft und hinterläßt viel unverbrannten Kohlenstoff. Es schmilzt zersetzt bei 176—180°.

Die Konstitution der neuen Verbindung kennen zu lernen und festlegen zu können, schien uns mit einer Kohlenstoff–Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung nicht genügend gewährleistet.

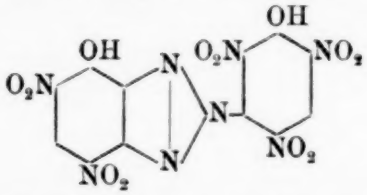
Deshalb wurde eine katalytische Reduktion der Verbindung mit Wasserstoff nach der Methode von K. Brand und J. Steiner[1]) ausgeführt.

---

[1]) K. Brand u. J. Steiner, Ber. 55, I, 875 (1922).

0,2255 g angewandte Substanz verbrauchten 186,7 ccm Wasserstoff. Die für die Reaktion von fünf Nitrogruppen berechnete Menge an Wasserstoff beträgt 167,6 ccm. Demnach sind fünf Nitrogruppen reduziert worden. Die 19 ccm mehr verbrauchten Wasserstoff liegen, da die Reduktion fünf Tage dauerte, im Bereich der Fehlergrenze. Das Reduktionsergebnis liefert den einwandfreien Beweis, daß fünf Nitrogruppen in der Verbindung vorliegen müssen, da eine Reduktion des Triazolrings unter diesen Umständen nicht eintritt.

Dieser Reduktionsbestimmung und einer Elementaranalyse zufolge kommt der Verbindung diese Konstitution zu:

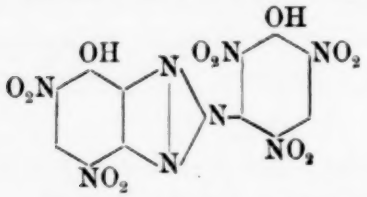


17,23 mg gaben 20,122 mg CO_2 und 1,373 mg H_2O.

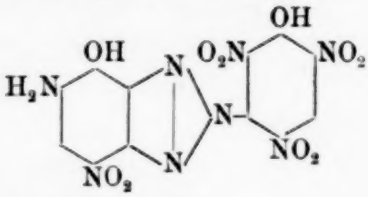
Berechnet für $C_{12}H_4O_{12}N_8$:		Gefunden:
C	31,86	32,13 %
H	0,89	1,24 „

Die Verbindung wird als Pentanitrodioxyphenylphentriazol oder mit Rücksicht auf ihre Darstellung aus Azopikrinsäure als Triazolpikrinsäure bezeichnet. Sie zieht direkt rotbraun auf Seide und Wolle auf und unterscheidet sich durch eine größere Waschechtheit von der Azopikrinsäure.

Auch das leichter lösliche Reduktionsprodukt der ersten Reduktionen mit 12 Mol Wasserstoff wurde analysiert. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung einer bei 190° schmelzenden Substanz wurde ausgeführt, die zu dem Schluß Veranlassung gab, daß ein Gemisch dieser beiden Verbindungen vorliegen dürfte:



und



18,940 mg gaben 23,210 mg CO_2 und 3,965 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_4O_{12}N_8$:	$C_{12}H_9O_8N_8$:	Gefunden:
C 31,86	36,73	33,43 %
H 0,892	2,05	2,23 „

Nach den hier vorliegenden Untersuchungen scheint die (synthetische) Darstellung der Azopikraminsäure auf dem Reduktionswege kaum mehr möglich zu sein. Eher wäre daran zu denken, daß man unter günstigen Bedingungen durch Behandlung mit Ammoniak einen Austausch zweier Nitrogruppen gegen zwei Aminogruppen bewirken könnte.[1]) Jedoch kann sich die Azopikrinsäure auch Ammoniak gegenüber gerade so wenig beständig zeigen, wie wir es bei der Einwirkung von anderen Alkalien auf die Säure jetzt kennen lernen sollen.

Das Verhalten der Azopikrinsäure gegenüber Pottasche.

Die Azopikrinsäure, die von starken Mineralsäuren nicht angegriffen wird, zeigt ein ganz anderes Verhalten gegenüber Alkali.

Konzentrierte Natronlauge z. B. zersetzt die Azopikrinsäure zu braunen schmierigen Produkten, die nicht weiter untersucht wurden.

Auch Schliephake[2]) fand bei der Darstellung des Kaliumsalzes der Azopikrinsäure, daß ein Überschuß an Pottasche unbedingt zu vermeiden ist, da sonst eine Zersetzung der Säure eintritt.

Von uns wurde bei der Darstellung des Kaliumsalzes ebenfalls diese Beobachtung gemacht und fernerhin gefunden, daß nach erreichter Neutralisation der Säure weiterhin eine schwache Gasentwicklung auftritt, die Lösung mehr braun gefärbt wird und einen Stich ins Gelbgrüne erhält.

Bei der Reduktion der Azopikrinsäure in neutraler Lösung und der dazu vorausgegangenen Neutralisation mit Soda wurden bei einem angewandten Überschuß an Soda ähnliche Wahrnehmungen gemacht.

Um die hierbei auftretenden Vorgänge genauer zu untersuchen, wurde auf folgende Weise verfahren:

2,6 g Azopikrinsäure wurden in einer Porzellanschale in heißem Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich die genau berechnete Menge Pottaschelösung (0,302 g reines K_2CO_3 in 10 ccm Wasser) unter Rühren zugegeben.

---

[1]) O. H. Schaaf, Inaug.-Diss. Gießen 1928.

[2]) Inaug.-Diss. Gießen 1923.

Unter heftiger Kohlensäureentwicklung geht die Reaktion vor sich. Nach einiger Zeit scheidet sich schon ein Teil des Kaliumsalzes aus. Da die Reaktion nicht quantitativ verläuft und die Neutralisation an der aufhörenden Gasentwicklung, wie wir später sehen werden, nicht zu erkennen ist, wurde das Ende der Reaktion mit Phenolphtalein bestimmt, indem noch so viel verdünnte Pottaschelösung hinzugegeben wurde, bis eine schwache Rotgelbfärbung des angewandten Indicators eintrat.

Die Lösung wurde erkalten gelassen und von dem ausgefallenen Produkt ungefähr ein halbes Gramm abfiltriert. Das entstandene Kaliumsalz bildete die bereits bekannten schönen rot bis rotbraunen Krystalle, die äußerst explosiv sind.

Der andere Teil des noch in Lösung befindlichen bzw. auskrystallisierten Kaliumsalzes wurde mit etwas Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach weiterem Zusatz von Pottaschelösung trat wiederum eine schwache Gasentwicklung auf, die zuerst als entweichende Kohlensäure aufgefaßt werden durfte. Durch Einengen dieser Lösung schied sich beim Erkalten eine braune Substanz aus. Das nach dem Trocknen gelbbraun aussehende Krystallpulver wurde nochmals in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, um das freie Phenol wieder zu gewinnen. Die in Wasser gelöste Substanz wurde durch die Mineralsäuren, analog dem Verhalten der Pikrin- und Azopikrinsäure, ausgefällt, abgenutscht und getrocknet. Die neue dunkelgelbe Verbindung, die frei vom Kaliumsalz ist, ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Wasser. Sie wurde aus Benzol umkrystallisiert. Es konnten kleine rotgelbe Krystalle (die in der Überzahl vorhanden waren) neben schwach gelb gefärbten, länglichen, platten Prismen erkannt werden. Die schwerer lösliche, rotgelbe Verbindung wurde deshalb von der leichter löslichen, gelben durch fraktionierte Krystallisation getrennt.

Der Schmelzpunkt der rotgelben Verbindung liegt bei 157—158°, während die gelben Krystallnädelchen bei 110° schmelzen. Weiter wurden diese beiden Verbindungen vorläufig nicht untersucht.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die Nitrogruppen der Azopikrinsäure durch Eintritt des fünften Substituenten, den

Azostickstoff, weniger fest an den Benzolkern gebunden sind, als die drei Nitrogruppen bei der Pikrinsäure und deshalb durch den Einfluß der Pottasche leicht abgespalten werden können. Diese Vermutung blieb aber schon deswegen sehr unwahrscheinlich, weil in der neuen Verbindung weder eine Substanz vom Charakter des m-Azophenols, noch der m-Mono-, Dinitro- bzw. Pentanitroazophenolverbindungen, die uns alle bekannt sind, vorliegen konnte. Dem Schmelzpunkt der neuen rotgelben Verbindung wären deshalb diejenigen des

1.	m-Azophenols	Schmp. 208—209°
2.	Mononitroazophenol	„ 205°
3.	Pentanitroazophenol	„ 191°
4.	Hexanitroazophenol	„ 240°
5.	Unbekannte rotgelbe Verbindung .	„ 157—158°
6.	„ hellgelbe Verbindung .	„ 110°

gegenüberzustellen.

Wenn ja auch die Schmelzpunkte der Verbindungen 2 und 3 etwas Auffälliges zeigen, daß nämlich die Pentanitroverbindung einen tieferen Schmelzpunkt als das Mononitroazophenol aufweisen soll, so ist dennoch bei der hier vorliegenden rotgelben, gut krystallinen Verbindung ein Nitroazophenolderivat kaum anzunehmen. Beim Erwärmen auf 60—70° geht die rotgelbe Substanz in die gelbe benzolfreie Verbindung über. Diese Überlegungen führten zu dem Schluß, daß nach Farbe und Schmelzpunkt der rotgelben Substanz weit eher ein Austritt des Azostickstoffs aus dem Benzolkern durch die Pottasche verursacht worden sein kann. Auf die anderen Reaktionen, die noch eingetreten sein können, wollen wir hier noch nicht eingehen und erst das Verfahren beschreiten, das zu einer einheitlichen schwach gelb gefärbten Verbindung geführt hat.

2 g Azopikrinsäure wurden zuerst mit einer Pottaschelösung neutralisiert und dann unter dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade weiter mit konzentrierter Pottaschelösung behandelt. Die schwache Gasentwicklung, die noch kurze Zeit andauerte, wurde mit Bariumhydroxyd auf Kohlensäure geprüft. Eine nennenswerte Trübung trat nicht ein, so daß es sich in der Hauptsache um ein anderes Gas als CO_2 handeln mußte. Zum Schlusse wurden noch 2—3 g feste Pottasche zugefügt und die Lösung einen Augenblick zum Sieden erhitzt. Daraufhin

wurde so lange konzentrierte Salzsäure tropfenweise zugegeben, bis die Kohlensäureentwicklung aufhörte und die braune Farbe der Lösung in ein durchsichtiges Rot umschlug. Die Lösung wurde nach dem Erkalten zweimal mit Äther ausgeschüttelt.

Das Reaktionsprodukt ist in Äther sehr leicht löslich und krystallisiert nur schwer in kleinen, schwach gelb gefärbten Nädelchen aus.

Das auffällige Verhalten der Lösung gegenüber Alkalizusatz, die Gelbfärbung, sowie der Farbenumschlag in Rot beim Ansäuern mit Salzsäure veranlaßten uns, nähere Versuche darüber anzustellen. Ungefähr 1 mg der aus Äther auskrystallisierten Nädelchen wurde in Wasser gelöst. Ein Teil der gelben Lösung wurde dann auf den eventuell eintretenden Farbenumschlag mit den gebräuchlichsten Säuren untersucht.

I. Farbenumschlag mit Säuren.

Ein Tropfen		verd.	HCl	bewirkt	rosa Färbung
„	„	„	H_2SO_4	„	rosa-rote Färbung
„	„	„	HNO_3	„	rosa Färbung[1])
„	„	„	CH_3COOH	„	rosa-orange Färbung
Eingel.	Kohlensäure			„	keine Färbung

Der andere Teil der gelben Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure ganz vorsichtig angesäuert; der Farbenumschlag tritt schon nach einem Tropfen ein.

II. Farbenumschlag mit Alkali.

Verdünnte	Pottaschelösung	bewirkt	gelbe	Färbung
„	Sodalösung	„	gelbe	„
„	Ammoniaklösung	„	gelbe	„
„	Natronlauge	„	gelbe	„

Diese Versuche erbrachten den Beweis, daß die neue Verbindung äußerst empfindlich auf Säuren und Basen noch bei großer Verdünnung reagiert und mit den besten Indicatoren zu wetteifern vermag.

Die Verbindung krystallisiert in feinen, schwach gelb gefärbten Nädelchen vom Schmp. 166°. Außerdem erhält man aus der Mutterlauge etwas dunkler gefärbte gelbe Nädelchen vom

---

[1]) Nach einer Stunde tritt Entfärbung ein, die auf zersetzenden bzw. nitrierenden Einfluß der Salpetersäure zurückzuführen ist. Oxydation ist das Wahrscheinlichste.

Schmp. 145—150°. Beide Substanzen schmelzen unter Zersetzung und Braunfärbung. Obwohl die Schmelzpunkte fast 20° auseinander liegen, muß es sich gemäß Farbe, Krystallform, chemischen Verhaltens und guter übereinstimmender Analysen um zwei sehr verwandte und leicht ineinander übergehende Verbindungen handeln.

Die Verbindung Schmp. 166° sowie Schmp. 146° sind sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, ferner löslich in Benzol und verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure usw. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig, ihre ätherischen bzw. alkoholischen Lösungen oxydieren sich besonders leicht an der Luft und haben einen benzaldehydartigen Geruch. Die Substanzen, erhitzt, verbrennen unter Entwicklung sehr stechend riechender Gase. Der gelbe Körper schmeckt ferner stark bitter. Diese letzten Eigenschaften sprachen für die Anwesenheit von Stickstoff, weshalb ein qualitativer N-Nachweis als praktisch erachtet wurde.

Der in der Substanz noch vorhandene Stickstoff konnte einwandfrei nachgewiesen werden. Außerdem wurde eine Probe der gelben Verbindung mit Zinkstaub in wäßriger Lösung gekocht und so zu reduzieren versucht. Die gelbe Lösung dunkelte und wurde rotbraun, um nach einiger Zeit ganz farblos zu werden. Ein Teil der entfärbten Flüssigkeit wurde abfiltriert. Die farblose Flüssigkeit schlug sofort in ein schönes Blauviolett um und schied nach einstündigem Stehen — während man zwischendurch öfters mit Luft geschüttelt hatte — ein dunkelgefärbtes Pulver aus.

Großes Interesse bot nun die Frage nach der Zusammensetzung des auf diese Weise erhaltenen gelben Körpers. Es wurden zu diesem Zwecke mehrere gut übereinstimmende Elementaranalysen von beiden gelben Körpern ausgeführt.

I. Verbindung Schmp. 166°.

5,10 (3,50) mg Substanz gaben bei einem Barometerstand von 750 mm und einer Temperatur von 21° (23° ein Volumen von 0,753 (0,519) ccm = 16,5% (16,4%) N. Zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts wurde die Substanz mikroanalytisch verbrannt. Sie verbrannte im Gegensatz zur Azopikrinsäure ganz ruhig.

5,52 (2,43) mg angewandte Substanz gaben 6,26 (2,67) mg CO_2 und 2,13 (0,99) mg H_2O, entsprechend 30,95% (30,34%) C und 4,32% (4,57%) H.

	Gefunden: Nr. 1	Nr. 2
C	30,95	30,34 %
H	4,32	4,57 „
N	16,50	16,40 „

II. Verbindung Schmp. 146—148°.

5,29 mg Substanz gaben bei einem Barometerstand von 719 mm und einer Temperatur von 20° ein Volumen von 0,81 ccm = 16,47 % N.

20,31 mg angewandte Substanz gaben 21,72 mg CO_2 und 3,120 mg H_2O, entsprechend 29,17 % C und 1,72 % H.

Gefunden:	Nr. 3
C	29,17 %
H	1,72 „
N	16,47 „

Nach den hier vorliegenden Analysen dürfen wir mit Bestimmtheit annehmen, daß es sich bei den gelben Körpern vom Schmp. 146 und 166° um sehr verwandte, ganz ähnliche Verbindungen handelt, die für das Auge kaum merkliche Farbunterschiede zeigen. Die Verbindung 146° besitzt einen geringeren Kohlenstoff–Wasserstoffgehalt und scheint daher das Oxydationsprodukt der Verbindung 166° zu sein. Beide Körper schmelzen unter Zersetzung, verbrennen beim Erhitzen unter Entwicklung ganz stechend riechender Gase und schmecken stark bitter. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und zeigen aus Benzol umkrystallisiert keine Farbvertiefung, bilden also keine Molekülverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Substanzen werden nicht durch Mineralsäuren gefällt, wie es von den Polynitrophenolen bekannt ist.

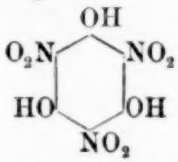
An dieser Stelle die Vermutungen und alle Berechnungen, die zur Anfklärung der Konstitution des gelben Körpers geführt haben, zu besprechen, würde zu weitgehend sein.

Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß nach bereits erreichter Neutralisation der Azopikrinsäure bei weiterer Behandlung mit Pottasche eine schwache Gasentwicklung auftrat. Dieses farb- und geruchlose Gas dürfte als der freiwerdende Azostickstoff aufzufassen sein. NO_2-Dämpfe wurden nicht wahrgenommen.

Die Möglichkeit, daß nur die Azogruppe zerstört worden ist und unter Eintritt weiterer Substituenten, wie z. B. der

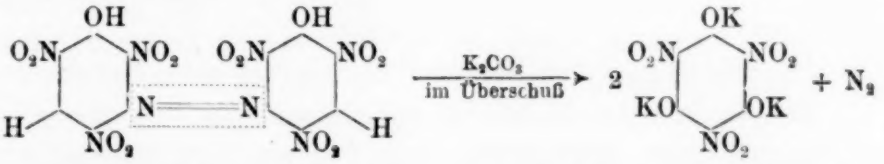
Hydroxylgruppen, ein Phloroglucinabkömmling enstanden ist, sollte nun die Grundlage für weitere Betrachtungen werden.

Es ist bekannt, daß OH-Gruppen den Eintritt der Nitrosogruppen sehr erleichtern, so daß also einwertige Phenole leicht eine, zweiwertige leicht zwei und dreiwertige drei Nitrogruppen aufnehmen, während in die Kohlenwasserstoffe nur schwer eine Nitrosogruppe eingeführt werden kann. Dasselbe findet man auch bei den Nitrierungsangaben der Phenole in der Literatur. So wurde bei der Nitrierung des Phloroglucins immer nur das Trinitroprodukt gefunden (ganz gleich, welche Versuchsanordnung getroffen wurde), wobei demnach eine Verbindung folgender Zusammensetzung



entstand. Die Verbindung bildet gelbe Nadeln, die bei 157° schmelzen. Sie ist eine starke Säure, die Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt und mit Basen zu drei Reihen von Salzen sich vereinigt, zu neutralen, einfach und zweifach sauren. Alle sind explosiv.

Wie aus dem 2,4,6-Trinitro-1,3,5-tribrombenzol mit Sodalösung das Trinitrophloroglucin entsteht, dürfte in etwas anderer Weise aus der Azopikrinsäure durch die Einwirkung der Pottasche das neutrale Kaliumsalz des Trinitrophloroglucins gebildet worden sein, das dann weiter zur Hydroxylaminverbindung reduziert worden ist.

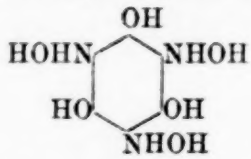


Tatsächlich kamen wir nun auch bei den ersten Versuchen mit Pottasche zu einer schmutzig orangeroten krystallinen Verbindung, die noch äußerst explosiv war und in wäßriger Lösung mit etwas Salzsäure als freie Phenolverbindung ausgefällt werden konnte. Beide Eigenschaften durften als Beweisdafür aufgefaßt werden, daß noch eine Polynitroverbindung vorlag. Die weiteren Untersuchungen ergaben, daß die gelbe

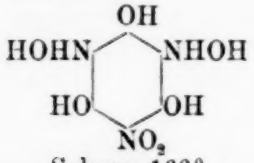
Substanz eine rotgelbe Benzolverbindung liefert, eine Molekülverbindung, die ja den aromatischen Nitroverbindungen eigen ist.

Diese erhaltene Verbindung schmilzt, wie schon früher angegeben, bei 157° und zeigt eine auffallende Übereinstimmung mit dem schon seit langem bekannten Trinitrophloroglucin.

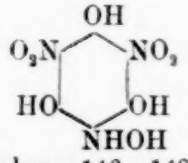
Die folgenden Versuche, die dann mit einem größeren Überschuß an Pottasche und unter stärkerer Erwärmung ausgeführt wurden, ergaben nach Behandlung mit Salzsäure die beiden gelben krystallinen Körper vom Schmp. 166 und 146—148°. Bei diesen Reaktionen dürfte freigewordener Wasserstoff die Nitro- zur Hydroxylamingruppe reduziert haben.



Das auf diese Weise entstandene Trihydroxylamintrioxybenzol ist sehr wenig beständig und oxydiert sich leicht zu den Mono- und Dinitroderivaten der Verbindung, die in Gestalt der beiden analysierten gelben Körper vorliegen dürften. Die Verbindung 166° darf als ein Mononitrodihydroxylaminphloroglucin, die Verbindung 146° als ein Dinitrohydroxylaminphloroglucin aufgefaßt werden, denen nach den vorausgegangenen Betrachtungen und Analysen die folgende Konstitution zuzukommen scheint:



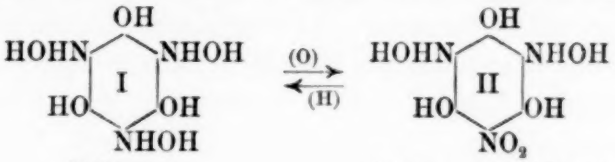
Schmp. 166°
schwach graugelbe Nadeln



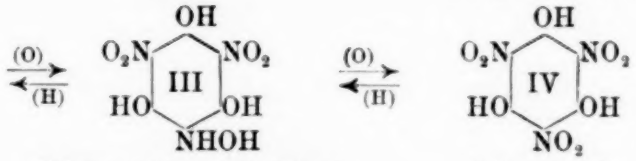
Schmp. 146—148°
schwach gelbe Nadeln

Die Reaktionen auf Säuren und Basen gibt nur die reine, im Ätherauszug vorliegende, fast farblose Trihydroxylaminphloroglucinverbindung, die auch in Nadeln krystallisiert. Alle Hydroxylaminverbindungen lassen sich, in wäßriger Lösung gekocht, zur Trinitroverbindung oxydieren, was daran zu erkennen ist, daß die neue Verbindung Kohlensäure aus den Carbonaten austreibt und der Farbe nach zu urteilen, ebenfalls drei Salze bildet. Eine bessere Übersicht wird zum Schluß der Betrachtungen über den gelben Körper eine Gegen-

überstellung der berechneten und gefundenen Werte der mit größter Wahrscheinlichkeit vorliegenden Verbindungen geben:



Schmp. ? Schmp. 166° (Zers.)



Schmp. 146—148° (Zers.) Schmp. 157°

	Berechnet für: I $C_6H_3O_6N_3$:	II $C_6H_7O_7N_3$:	III $C_6H_5O_8N_2$:	IV $C_6H_3O_9N_3$:
C	32,76	30,90	29,17	27,59 %
H	4,12	3,02	2,04	1,2 „
N	19,12	18,03	17,01	16,10 „
	Gefunden:			
C	—	30,95 (35)	29,17	— „
H	—	4,32 (57)	1,72	— „
N	—	16,50 (40)	16,47	— „

Von den vier Verbindungen ist nur eine bekannt. Nr. IV, das Trinitrophloroglucin, wurde zuerst von Benedikt[1]) im Jahre 1878 hergestellt. Er ging vom Trinitrophloroglucinkalium aus, das er in kleinen Anteilen einer Salpeterschwefelsäuremischung zusetzte. Die Reaktion ist insofern gefährlich, als sich sehr leicht das an der Oberfläche sofort bildende Trinitrotrioxybenzol von selbst entzündet. Später wurde es auch durch Nitrierung des Acetylderivats leicht gewonnen. Jakson Warren[2]) gelangte zu dem Trinitrophloroglucin, indem er Trinitrotribrombenzol mit Soda reagieren ließ.

Da nun die Azopikrinsäure durch Verseifung des Äthers leichter gewonnen werden kann, dürften sich Versuche mit größeren Mengen noch erfolgreich fortsetzen lassen und noch interessantere Aufschlüsse über die große Reaktionsfähigkeit der Azopikrinsäure bringen.

[1]) Benedikt, Ber. **11**, 1376 (1878); Chem. Zentralbl. **1904**, 950; Ber. **26**, 2185 (1893).

[2]) Jakson Warren, Amer. **16**, 32.

Die optischen Eigenschaften der Azopikrinsäure

Die Leitfähigkeitsmessungen der Azopikrinsäure[1]) haben gezeigt, daß wir es mit einer starken zweibasischen organischen Säure zu tun haben, die in wäßriger Lösung ungefähr doppelt so stark als die Pikrinsäure in ihre Ionen dissoziiert ist.

Es interessierte nun auch die optischen Eigenschaften der Azopikrinsäure kennen zu lernen und mit denen der Pikrinsäure zu vergleichen.

Die Messung der Lichtabsorption

In dieser Arbeit wurden die Absorptionsgrenzen innerhalb des Gebietes von etwa λ 700 bis 400 beobachtet.

Die Messungen, deren Ergebnisse in den Fig. 1 und 2[2]) graphisch dargestellt worden sind, wurden mit dem Spektralapparat (nach Kirchhoff-Bunsen) ausgeführt. Die Spektren folgender Verbindungen wurden untersucht:

Azopikrinsäure in den Lösungsmitteln Äthylalkohol, Wasser und Benzol;

azopikrinsaures Kalium in Wasser;

Pikrinsäure in Wasser.

Es wurden stets äquimolekulare Lösungen gemessen und zum Vergleich der Azopikrinsäure- und Pikrinsäurespektren Wasser als Lösungsmittel angewandt, dessen Absorption so unbedeutend ist, daß sie keinen Einfluß haben konnte. Die Verwendung von destilliertem Wasser ist notwendig, da sonst die in dem Wasser enthaltenen Carbonate azopikrinsaure Salze bilden und dadurch die Messungen ungenau werden. Die Konzentration $^1/_{100}$ erwies sich deswegen als geeignet, da diese Lösung von Azopikrinsäure genügend intensiv gefärbt ist und schon weitgehend dissoziiert. Die Absorptionsverhältnisse lassen sich am besten an Hand der folgenden Figuren besprechen:

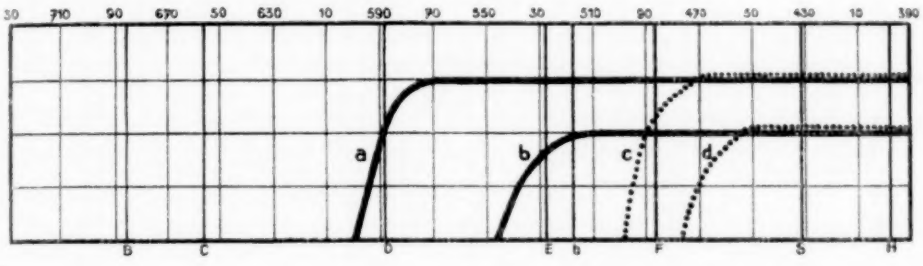
Fig. 1 zeigt das Absorptionsspektrum der Azopikrinsäure und Pikrinsäure. Es wurden $^1/_{100}$ Mol wäßrige Lösungen bei einer Schichtdicke von 10 cm und 1 cm gemessen. Als Abszissen sind die Wellenlängen eingetragen, sowie zur besseren Übersicht die Fraunhoferschen Sonnenlinien eingezeichnet worden.

---

[1]) F. Schliephake, Inaug.-Diss. Gießen 1923.

[2]) O. H. Schaaf, Inaug.-Diss. Gießen 1928.

Das Spektrum wurde hier graphisch nach Lage und Lichtstärke darzustellen versucht und die Grenzen der Absorption genau eingetragen. Die Absorption der Pikrinsäure bei d = 10 ccm beginnt bei der Wellenlänge 600 und ist der Pikrinsäure gegenüber um 104 Wellenlängeneinheiten nach dem roten Ende hin verschoben.



a } d = 10 cm b } d = 1 cm
c } c = $^1/_{100}$ mol d } c = $^1/_{100}$ mol

Fig. 1.

Absorptionsspektren der Azopikrinsäure und Pikrinsäure

Zu beobachten ist, daß bei geringerer Konzentration bzw. Schichtdicke die Absorptionsfähigkeit der Azopikrinsäure stärker zurückgeht, als die der Pikrinsäure.

Fernerhin wurde das Spektrum der Azopikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie das des Kaliumsalzes ($^1/_{100}$ Mol Lösung, Schichtdicken von 5 und 10 cm) untersucht (vgl. Fig. 2).[1])

Alkohol vertieft im Gegensatz zur Kundtschen Regel die Farbe der Azopikrinsäurelösung am meisten; die wäßrige Lösung absorbiert am schwächsten. Das Spektrum des Kaliumsalzes zeigt nichts Auffälliges.

In Fig. 2 sind die Absorptionskurven der Azopikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln und zum Vergleich die der Pikrinsäure aufgezeichnet. Die Messungen wurden in $^1/_{100}$ Mol Lösungen unter Anwendung eines Balyschen Absorptionsgefäßes[2]) ausgeführt. Als Ordinaten wurden die Schichtdicken

[1]) O. H. Schaaf, Inaug.-Diss. Gießen 1928.

[2]) Das von Baly konstruierte Absorptionsgefäß ermöglicht mit Hilfe zweier ineinander verschiebbarer, mit Quarzplatten verschließbarer Glasröhren Messungen von 4 – 100 mm Schichtdicke vorzunehmen und schnell auf 1 mm genau zu variieren.

in Millimeter aufgetragen, als Abszissen die mit Hilfe einer Eichkurve auf Wellenlängen umgerechneten Skalenteile.

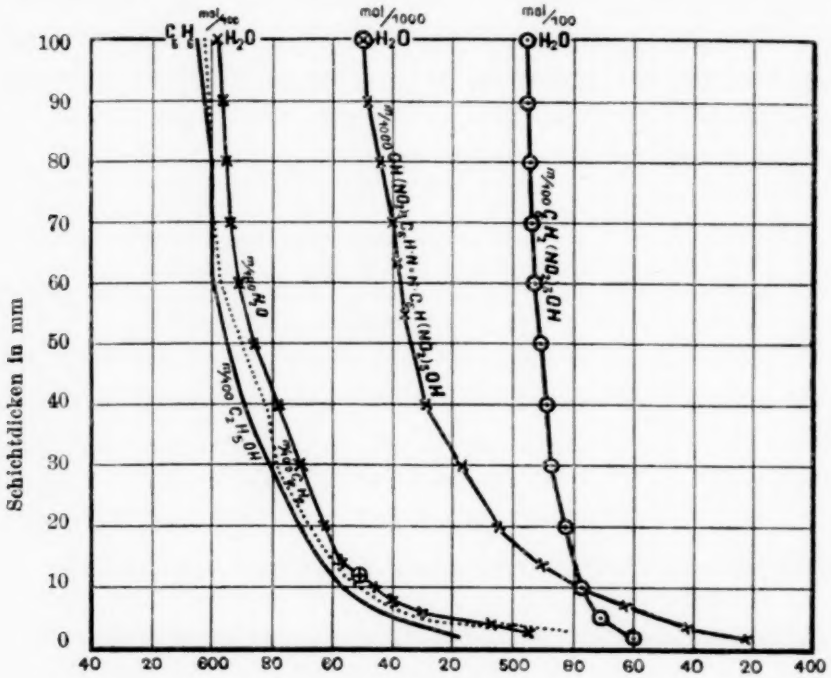


Fig. 2.

Absorptionskurven der Pikrin- und Azopikrinsäure

Die durch die Absorptionsgrenzen festgelegten Kurven zeigen trotz ihrer Verschiebungen nach höheren Wellenlängen eine große Ähnlichkeit und Übereinstimmung des Charakters. Die Absorptionskurven der $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ Mol wäßrigen Azopikrinsäurelösungen sind fast gleich und nur parallel verschoben.

Wir sehen, je konzentrierter die Lösung der Azopikrinsäure ist, desto weiter wird die Absorption nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben. Mit steigender Temperatur nimmt in wäßriger Lösung die Farbintensität deutlich zu, um beim Erkalten ebenso schnell wieder auf den ursprünglichen Grad zurückzugehen. Diese Vertiefung durch Temperaturerhöhung konnte durch Erhitzen von wäßrigen und alkoholischen Lösungen genügend beobachtet werden, so daß man sich mit den qualitativen Versuchen begnügen konnte.

Bei der Benzollösung waren diese Wahrnehmungen nicht zu machen.

Die Farbintensität der Azopikrinsäurelösungen ist, obgleich die Säure von indifferenten Lösungsmitteln unverändert gelöst werden sollte, von der Materie des Lösungsmittels stark abhängig.

Die Azopikrinsäurelösungen, auch die des Kaliumsalzes, mit Ausnahme der wäßrigen, sind von fast gleicher Intensität. Benzol und Alkohol bewirken eine Vertiefung, während Wasser eine Aufhellung des Farbentones bewirkt.

Während die tiefe Farbe der Benzollösung auf die Molekülanlagerungsverbindung der Azopikrinsäure mit dem Benzol zurückzuführen ist, kann in der alkoholischen Lösung die Azopikrinsäure in Form einer durch Umlagerung entstandenen Pseudosäure mit chinoider Bindung vorliegen.

Bei der Anwendung stark dissoziierender Lösungsmittel konnte die Farbe der Lösung durch den bloßen Vorgang der Ionisation nicht geändert werden, wie der Vergleich der beiden Azopikrinsäurekurven $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ Mol (Lösungsmittel: Wasser) deutlich erkennen läßt.

Während man früher annahm, daß bei gleicher Konzentration der Lösung die Schichtdicke geändert werden muß, fand Beer, daß sich der gleiche Effekt erzielen läßt, wenn bei gleich bleibender Schichtdicke die Konzentration geändert wird und stellte deshalb den Satz auf, daß die Schichtdicken umgekehrt proportional den Konzentrationen sein müssen, damit die Lösungen gleich stark absorbieren. Dieses Gesetz von Beer wurde auch bei der Azopikrinsäure bestätigt gefunden, da nämlich die Grenzen der Absorption der $^1/_{1000}$ Mol wäßrigen Lösung Azopikrinlösung bei einer Schichtdicke von 10 cm mit denen der $^1/_{100}$ Mol-Lösung bei einer Schichtdicke von 1 cm genau übereinstimmen, was auf Fig. 2 gut zu erkennen ist.

Der Vergleich der Pikrinsäurekurve und Azopikrinsäurekurve zeigt, daß bei zunehmender Konzentration der Azolösung die Grenze der Absorption sich beträchtlich nach dem roten Teil des Spektrums verschiebt, also bedeutend intensivere Färbung annimmt, während die Konzentration der Pikrinsäurelösung auf ihre Absorptionskurve ohne wesentlichen Einfluß bleibt und somit auch die Kurve der letzteren Lösung ungefähr doppelt so steil ansteigen kann als die der zweibasischen Säure.

Die Azopikrinsäure absorbiert, wie zu erwarten war, sehr stark, und zwar von Orange bis zum violetten Teil des Spektrums. Die Absorption ist kontinuierlich und beginnt bei einer $^1/_{100}$ Mol-Lösung bei 10 cm Schichtdicke auf Wellenlänge 600. Die Pikrinsäurelösung absorbiert dagegen von Wellenlänge etwa 500 ab, also nur den blauen Teil des Spektrums.

Durch diese Messungen ist das Spektralgebiet maximaler Absorption genügend aufgeklärt. Die Absorptionskurven zeigen den mehr oder weniger steilen Abfall der Absorption mit der Wellenlänge.

Die Messungen der Extinktionskoeffizienten

Die genauen optischen Untersuchungen der Azopikrinsäure, wenn wir diese soeben besprochenen als Voruntersuchungen betrachten wollen, wurden mit dem König-Martens'schen Spektralphotometer ausgeführt.

Das m-Azophenol, das noch nicht spektralphotometrisch untersucht worden ist, wurde zum Vergleich in die Messungen mit aufgenommen. Extinktionskoeffizientenmessungen der Pikrinsäure und ihrer Salze sind schon mehrmals ausgeführt worden.[1])

Mit Hilfe des Spektralphotometers wurde gemessen, wie stark einfallendes Licht bestimmter Wellenlänge beim Durchgang durch den absorbierenden Stoff abgeschwächt wird. Die Stärke der Absorption wird durch den Extinktionskoeffizienten[2]) bestimmt, der für den Stoff (bzw. die Lösungen der hier zu untersuchenden Verbindungen in bestimmten Medien) eine charakteristische Konstante ist.

In der Fig. 3 sind als Ordinaten die Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten, als Abszissen die den Skalenteilen entsprechenden Wellenlängen eingetragen.

Die Extinktionskurven geben die absolute Lichtschwächung im ganzen Spektralgebiet wieder. Die tiefsten Punkte der Kurven entsprechen den Gebieten schwächster Extinktion wie

---

[1]) A. Hantzsch, Ber. **39**, 4153, 3149 (1906); Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1060.

[2]) Erläuterung des Begriffes „Extinktionskoeffizienten" vgl. H. Ley, Farbe und Konstitution S. 9.

der Farbe der gemessenen Verbindungen und weisen daher die kleinsten Extinktionskoeffizienten auf.

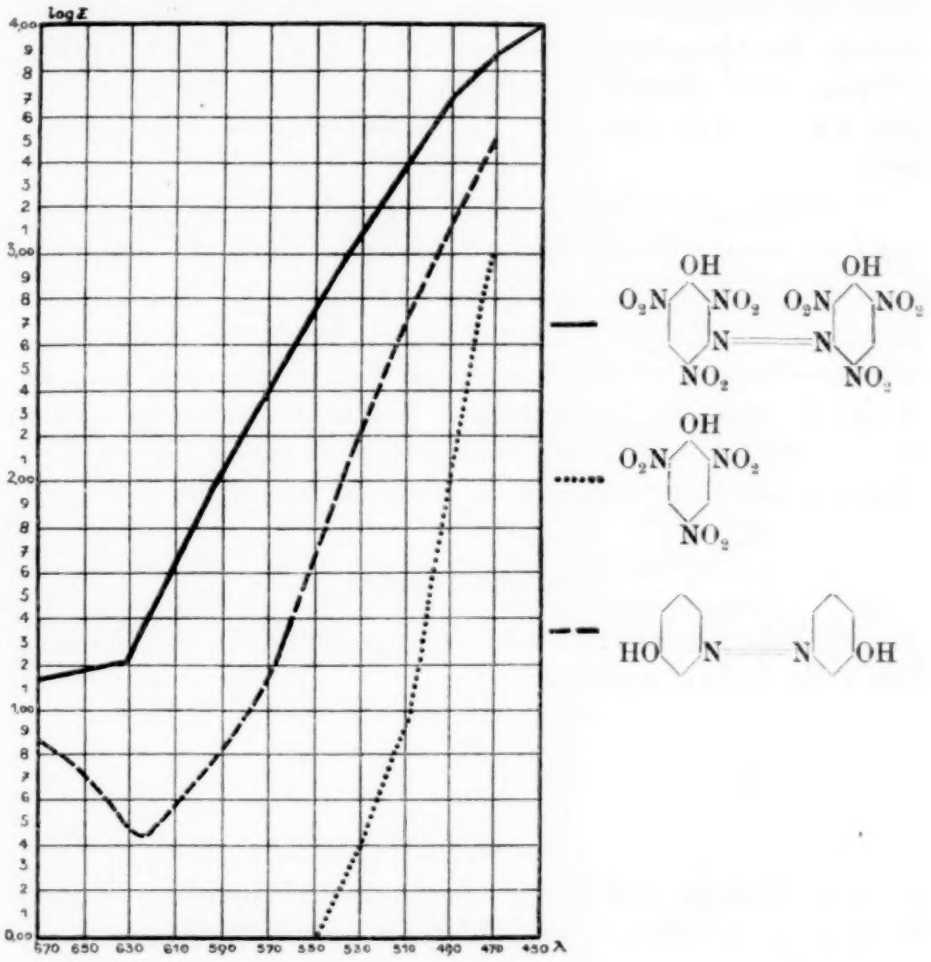


Fig. 3.

Extinktionskurven von Azopikrinsäure, m-Azophenol und Pikrinsäure

Wie die Fig. 3 erkennen läßt, sind die Unterschiede der Wellenlänge der Azopikrinsäure λ 592, Pikrinsäure λ 490 etwa doppelt so groß wie die entsprechende Wellenlänge des m-Azophenols λ 536 zur λ 490 der Pikrinsäure. Es ist bemerkenswert, daß die Kurve des m-Azophenols fast genau in der Mitte zwischen der der Pikrinsäure und der Azopikrinsäure verläuft.

Demnach müßte die bathochrome Wirkung der Substituenten der Azopikrinsäure gegenüber der der Pikrinsäure

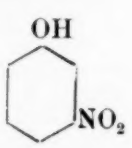
doppelt so groß sein als diejenige der Substituenten des m-Azophenols, bezogen auf die Pikrinsäure. Ganz augenfällig ist auch die Übereinstimmung des Charakters der Extinktionskurven der Azopikrinsäure und der beiden anderen Verbindungen, wenn wir von der starken Verschiebung der Azopikrinsäurekurve nach der Seite der roten Strahlen hin absehen wollen.

Die Extinktionskurven dieser Verbindungen lassen also die nahe chemische Verwandtschaft zwischen ihnen gut erkennen.

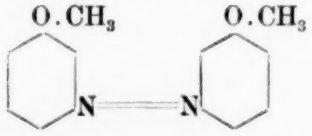
Wir ersehen hieraus wieder, daß wir in der Messung der Extinktionskoeffizienten ein geeignetes Mittel zur Bestimmung der Konstitution einer organischen Verbindung besitzen, da chemisch ähnliche Verbindungen ähnliche Extinktionskurven geben, und daß von dieser vielleicht noch zu wenig angewandten Methode noch viele Erfolge zu erwarten sein dürften.

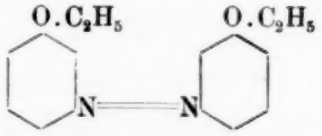
Zusammenfassung

I. Bei der Diazotierung von m-Nitranilin erhält man durch Verkochen m-Nitrophenol:

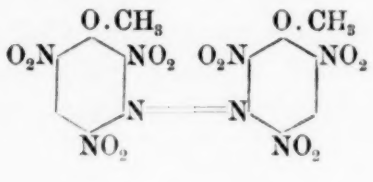


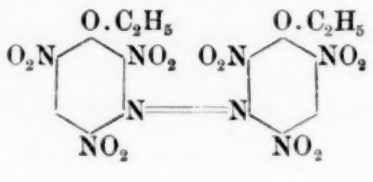
Die Methyl- und Äthylderivate des Nitrophenols werden in alkalischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge leicht zum m-Azoanisol bzw. m-Azophenetol reduziert,



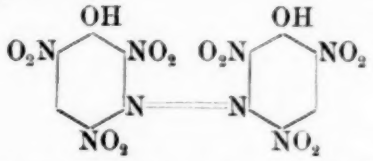


die beim Nitrieren mit konzentrierter Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure in einer guten Ausbeute die Azopikrinsäureäther liefern:

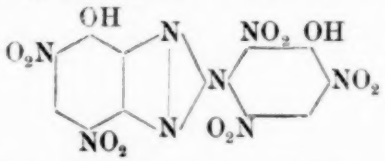




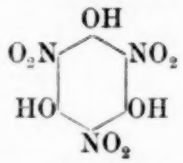
Diese Äther verhalten sich wie Ester und sind leicht zur Säure zu verseifen.

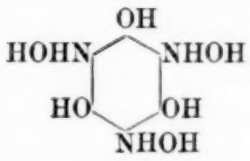


II. Die Azopikrinsäure wird in neutraler Lösung partiell zum Pentanitrodioxyphenylphentriazol reduziert:



III. Durch die Einwirkung von Pottasche wird die Azopikrinsäure zerstört, aber dafür eine neue dreibasische Säure, das **Trinitrophloroglucin**, gebildet, deren Nitrogruppen sich leicht nach dem Ansäuern zu den Hydroxylamingruppen reduzieren. Letztere Verbindungen oxydieren sich wiederum leicht zum Nitro- bzw. Nitrosoprodukt.





IV. Die Farbe der Azopikrinsäure ist auf das Vorhandensein der chromophoren Azogruppe und der bathochromen Nitro- und Hydroxylgruppen zurückzuführen.

Die Absorptionsspektren und Extinktionskurven der Azopikrinsäure, des m-Azophenols und der Pikrinsäure sind in ihrem Charakter sehr verwandt — abgesehen von der starken Verschiebung des Absorptionsbandes und der Extinktionskurve der Azopikrinsäure nach der Seite der roten Strahlen hin — und weisen auf eine ähnliche Zusammensetzung der Verbindungen hin.

Beide Säuren zeigen einheitliche und kontinuierliche Absorption.

V. Die Sprengkraft der Azopikrinsäure ist etwas größer als die der Pikrinsäure. Die Explosion dürfte nach der Gleichung

$$C_6H(NO_2)_3(OH)N{=}NC_6H(NO_2)_3OH = 12\,CO + 2\,H_2O + 8\,N$$

verlaufen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig

Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle. IV

Cyano-oxo-Salze des Osmiums

Von

F. Krauss und **G. Schrader**

(Eingegangen am 19. Juni 1928)

Als wir bei unseren Versuchen über die (VIII)-Oxyde wäßrige Lösungen von Osmium(VIII)-oxyd und Kaliumcyanid zusammenbrachten, erhielten wir als Reaktionsprodukt eine beständige orangerote Lösung. Zur Bestimmung der Wertigkeit des Osmiums in der entstandenen Verbindung titrierten wir nach der Methode von Krauss und Wilken[1]) und stellten fest, daß in der Lösung das Osmium im sechswertigen Zustande vorliegt; es kann also angenommen werden, daß in der Lösung die Verbindung $K_2[OsO_2(CN)_4]$ vorhanden ist, die aber infolge des nicht vermeidbaren Überschusses von Kaliumcyanid nicht rein dargestellt werden konnte.

Dagegen erhielten wir aus der orangeroten Lösung mit Schwermetallsalzen schwer lösliche und krystalline Stoffe der Zusammensetzung

$$Me^{I}_2[OsO_2(CN)_4]$$

und zwar mit Kupfer eine graue und mit Silber eine gelbe Verbindung. Auch das Hg^{I}-Salz ist schwer löslich, wurde aber nicht näher untersucht.

Das Silber- und das Kupfersalz gehen beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniak leicht in Lösung, aus der die beiden Ammoniakate

$$[Ag_2(NH_3)_4][OsO_2(CN)_4] \quad \text{und} \quad [Cu(NH_3)_4][OsO_2(CN)_4]$$

auskrystallisieren.

---

[1]) Krauss u. Wilken, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **137**, 349 (1924).

Da in diesem Falle die Zahl der Ammoniakmoleküle den Koordinationszahlen des Silbers und Kupfers entspricht, kann wohl angenommen werden, daß in den Verbindungen sich das Ammoniak im Kation befindet.

Der J. G. Farbenindustrie Ludwigshafen danken wir für die Hilfe bei der Beschaffung des Ausgangsmaterials.

Versuche

1. Ausgangsmaterial

Zu einer gesättigten Lösung von Osmium(VIII)-oxyd in Wasser wurde eine 10 prozent. Lösung von Kaliumcyanid hinzugegeben, bis die Flüssigkeit sich orangerot gefärbt hatte und der Geruch nach (VIII)-Oxyd verschwunden war.

Die orangerote Lösung war verhältnismäßig beständig; sie konnte angesäuert und lange Zeit zum Sieden erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintrat.

Für die Bestimmung der Wertigkeit des Osmiums in der Lösung, die als Grundlage für weitere Untersuchung notwendig war, verwandten wir die Titrationsmethode von F. Krauss und D. Wilken[1]), die darauf beruht, daß Verbindungen höherer Wertigkeitsstufen des Osmiums durch konzentrierte Salzsäure bis zur 4. Wertigkeitsstufe des Metalles reduziert werden, und das aus hinzugesetztem Kaliumjodid freigemachte Jod mit Natriumthiosulfat titriert werden kann.

Wir verfuhren nun wie folgt:

Ein abgemessenes Volumen einer OsO_4-Lösung in Wasser wurde mit 50 ccm reinster, konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. $>1{,}160$) versetzt und 3 g Kaliumjodid in Lösung hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.

Zu einem anderen abgemessenen Teil der OsO_4-Lösung gaben wir so lange 10 prozent. Kaliumcyanidlösung hinzu, bis der Geruch nach VIII-Oxyd verschwunden war, und titrierten dann wie bei der ersten Probe.

[1]) Krauss u. Wilken, a. a. O.

In einem dritten abgemessenen Teil der Lösung bestimmten wir den Gehalt an Osmium, indem wir konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. $>1{,}160$) hinzusetzten, das Reaktionsprodukt eindampften und den Rückstand im Wasserstoffstrom reduzierten.

Die Ausrechnung der Versuchsdaten ergab folgende Werte:

1 ccm der verwendeten Natriumthiosulfatlösung entsprach 0,01338 g Jod.
10 ccm OsO_4-Lösung verbrauchten 11,61 ccm Thiosulfatlösung.
10 ccm „ „ 11,31 ccm „
10 ccm OsO_4 + KCN-Lösung „ 5,58 ccm „
10 ccm „ „ 5,41 ccm „
10 ccm OsO_4-Lösung gaben 0,0585 g Os } Mittel: 0,05825 g Os.
10 ccm „ „ 0,0580 g Os }

1 Os der OsO_4-Lösung entsprechen 4,011 Äq. Jod
1 Os der „ „ 3,907 „ „
1 Os der mit KCN versetzten Lösung „ 1,928 „ „
1 Os der mit KCN „ „ „ 1,869 „ „

In der orangeroten Lösung befindet sich das Osmium also in sechswertigem Zustande.

Beim Eindampfen der Lösung erhielten wir ein krystallines Produkt, doch gelang es uns nicht, ein Salz analysenrein zu gewinnen.

2. $Cu[OsO_2(CN)_4]$

Die „orangerote Lösung“ wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, längere Zeit zum Sieden erhitzt, um das überschüssige Kaliumcyanid zu zerstören, und dann mit 10-prozent. Kupfersulfatlösung versetzt. Der ausfallende krystalline Niederschlag setzte sich schnell ab; er wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Bei der Analyse wurden die folgenden Werte erhalten:

0,0798 g gaben 9,80 ccm Stickstoff; $t = 18^0$, $b = 768$ mm.
0,0886 g „ 10,98 ccm „ ; $t = 19^0$, $b = 761$ mm.
0,1043 g „ 0,0678 g (Cu + Os).
0,1372 g „ 0,0892 g (Cu + Os)
0,0678 g (Cu + Os) gaben 0,0173 g Cu und 0,0505 g Os.
0,0892 g (Cu + Os) „ 0,0228 g Cu „ 0,0664 g Os.

Berechnet für $Cu[OsO_2(CN)_4]$:		Gefunden:	
N	14,35	14,55	14,51 %
Cu	16,28	16,59	16,66 „
Os	48,88	48,41	48,38 „

Das Salz stellt eine weißgraue, krystalline Substanz dar, die durch Säuren nicht zersetzt wird.

3. $[Cu(NH_3)_4][OsO_2(CN)_4]$

Verbindung 2 geht beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniak (spez. Gew. 0,910) in Lösung, aus der nach Einengen und Erkalten schwarze, mikrokrystalline Nadeln sich abschieden, die getrocknet und analysiert wurden.

Wir erhielten folgende Werte:

0,0478 g gaben 10,38 ccm Stickstoff; $t = 20{,}5°$, $b = 741$ mm.
0,1296 g „ 0,0717 g (Cu + Os).

Berechnet für $Cu[OsO_2(CN)_4] \cdot 4NH_3$:		Gefunden:
(Cu + Os)	55,48	55,31 %
N	24,43	24,56 „

Die Verbindung ist in Wasser sehr wenig löslich und gibt an der Luft Ammoniak ab.

4. $Ag_2[OsO_2(CN)_4]$

Die „orangerote Lösung“ gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat einen gelben, krystallinen Niederschlag, der nach dem Waschen mit heißem Wasser und Trocknen bei Zimmertemperatur analysiert wurde.

Wir erhielten folgende Werte:

0,0957 g gaben 8,10 ccm Stickstoff; $t = 19°$, $b = 765$ mm.
0,1200 g „ 0,0904 g (Ag + Os).
0,0904 g (Ag + Os) gaben 0,0484 g Ag und 0,0420 g Os.

Berechnet für $Ag_2[OsO_2(CN)_4]$:		Gefunden:
N	10,32	9,96 %
Os	35,16	35,00 „
Ag	39,76	40,33 „

Das ledergelbe, krystalline Salz ist in Säuren praktisch unlöslich.

5. $[Ag_2(NH_3)_4][OsO_2(CN)_4]$

Wir digerierten Verbindung 4 mit Ammoniak und leiteten in die Aufschlämmung so lange Ammoniak ein, bis Lösung eingetreten war. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels bildeten sich dunkelrotbraune, mikrokrystalline Nadeln, die nach dem Trocknen analysiert wurden.

Wir erhielten folgende Werte:

0,0559 g gaben 8,70 ccm Stickstoff; $t = 20°$, $b = 763$ mm.
0,1196 g „ 0,0792 g (Ag + Os).

Berechnet für $Ag_2[OsO_2(CN)_4].4NH_3$:		Gefunden:
(Ag + Os)	66,56	66,22 %
N	18,34	18,20 „

Auch diese Verbindung verliert langsam an der Luft Ammoniak.

Zusammenfassung

1. Cyano-oxo-Verbindungen des sechswertigen Osmiums und deren Ammoniakate werden beschrieben.

2. Die Verbindungen

$Cu[OsO_2(CN)_4]$, $[Cu(NH_3)_4][OsO_2(CN)_4]$,
$Ag_2[OsO_2(CN)_4]$ und $[Ag_2(NH_3)_4][OsO_2(CN)_4]$

wurden erstmalig dargestellt.

Braunschweig, Juni 1928.

Über das Vorkommen von d-β-Pinen

Von

B. N. Rutowski und **I. W. Winogradowa**

[Laboratorium für ätherische Öle des Staatlichen Chemopharmazeutischen Forschungsinstituts, Moskau]

(Eingegangen am 30. Juni 1928)

Alle bis jetzt bekannten Angaben über β-Pinen, das in den ätherischen Ölen nachgewiesen wurde, beziehen sich ausschließlich auf die linksdrehende Modifikation. Man war jedenfalls überzeugt, daß in den Naturprodukten nur die linksdrehende Form vorkommt. Nur eine Veröffentlichung von Halse und Dedichen[1]) betrifft das d-β-Pinen, das die Verfasser im „Sulfat-Terpentinöl" nachzuweisen glauben. Die Fraktion 167—168° sollte nämlich d-β-Pinen enthalten, obwohl die Oxydation mit Kaliumpermanganat eine minimale Ausbeute an Nopinsäure (?) lieferte. In einem ähnlichen „Terpentinöl" gelang es Aschan[2]) ein rechtsdrehendes bicyclisches Terpen, das dem Pinen ähnlich war, nachzuweisen. Der von Aschan isolierte Kohlenwasserstoff lieferte ein Nitrosochlorid, dagegen bei der Oxydation keine Oxysäure. Wallach[3]) versuchte auf synthetischem Wege das d-β-Pinen zu erreichen, erhielt aber dabei neben l-β-Pinen einen rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, der von ihm als Fenchen erkannt wurde.

Bei unseren Untersuchungen über die Zusammensetzung der ätherischen Öle aus wildwachsenden Pflanzen des U. d. S.S.R. hatten wir Gelegenheit ein Öl kennen zu lernen, das unzweifelhaft d-β-Pinen enthielt. Dieses Öl wurde aus reifen Früchten von Ferula Badra-Kema (F. galbaniflua) — Umbelliferae — durch Dampfdestillation mit einer Ausbeute von 2,35% gewonnen. Die Früchte enthielten außerdem in reichlicher Menge

[1]) Halse und Dedichen, Ber. **50**, 623 (1917).
[2]) Aschan, Technikern 1915; Chem. Zentralbl. **1919**, II, 284.
[3]) Wallach, Ann. Chem. **361**, 1; Terpene u. Campher 234, 534, 48.

Wachs- und Harzstoffe, die bei Extraktion mittels Petroläther — 3,3% und bei darauffolgender Extraktion mittels Alkohol — weitere 7% ausmachten. Das ätherische Öl besaß einen ausgesprochenen, schwer definierbaren Geruch, der an bestimmte Sorten von Kienöl erinnerte. Bei der Untersuchung konnten folgende Konstanten festgestellt werden:

$D_{20}^{20} = 0{,}8736$; $\alpha_D = +16{,}16$; $n^{20} = 1{,}4765$; SZ. = 1,2; EZ. = 6,65; EZ. n. A. = 31,78.

Das Öl war in 8,05 Vol. 90proz. Alkohols löslich; mit Fuchsinschwefligersäure entstand nur eine schwache Färbung. Das Öl besteht danach hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen.

Eine Versuchsdestillation, die bei 20 mm Druck ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate (Tab. 1).

Tabelle 1

	Sdp.	Ausbeute %	D_{20}^{20}	α	n^{20}	
I.	64—70°	55,5	—	—	—	Wurden nochmals über Natrium destilliert
II.	70—78°	18,0	—	—	—	
III.	78—105°	3,5	0,9041	+15,75°	1,4845	
IV.	105—120°	6,5	0,9662	+ 3,70°	1,4905	
Rest	—	16,5	Dunkelbraunes Harz			

Nach der Destillation über Natrium besaßen die Fraktionen I und II folgende Eigenschaften, wobei die Ausbeuten auf das ursprüngliche Öl berechnet sind:

I. Sdp. 163—165°; $D_{20}^{20} = 0{,}8655$; $\alpha_D = +13{,}95°$; $n^{20} = 1{,}4730$. Ausbeute 42,5%.

II. Sdp. 165—168°; $D_{20}^{20} = 0{,}8620$; $\alpha_D = +25{,}66°$; $n^{20} = 1{,}4745$. Ausbeute 30%.

Zur besseren Isolierung der Kohlenwasserstoffe wurde eine größere Menge (1310 g) Öl fraktioniert, wobei zuerst die leicht siedenden Anteile, entsprechend den Fraktionen I und II im Vakuum abdestilliert wurden, darauf der Rest mit Wasserdampf rektifiziert und ebenfalls im Vakuum fraktioniert wurde. Der harzartige Rückstand machte 17,1% aus. Das erhaltene Öl wurde durch Destillation im Vakuum (15 mm) in folgende Anteile zerlegt (Tab. 2).

Tabelle 2

	Sdp.	Ausbeute %	D_{20}^{20}	α_D	n^{20}	S.Z.	E.Z.	E.Z. n. A.
I.	44—65°	74,8	0,8692	+18,60°	1,4760	0,8	9,18	25,40
II.	65—85°	1,9	0,8960	+24,73°	1,4824	7,7	31,63	81,0
III.	85—98°	1,7	0,9094	+11,59°	1,4870	7,0	37,6	106,28
IV.	98—112°	1,6	0,9594	+ 1,96°	1,4912	5,7	50,0	167,2
V.	112—125°	2,6	0,9637	+ 6,76°	1,4890	5,9	66,64	106,28

Die Fraktionen I und II wurden über Natrium destilliert, wobei zur besseren Trennung der Kohlenwasserstoffe der Birektifikator von Golodetz benutzt wurde; die dabei erhaltenen Fraktionen besaßen folgende Eigenschaften:

Sdp. 160—163°; $D_{20}^{20} = 0{,}8629$; $\alpha_D = +14{,}62°$; $n^{20} = 1{,}4715$; MR.: Gef. 44,09. Ausbeute 32,2%.

Sdp. 163—167°: $D_{20}^{20} = 0{,}8610$; $\alpha_D = +23{,}32°$; $n^{20} = 1{,}4727$; MR.: Gef. 44,3. Ausbeute 22,1%.

Um die Kohlenwasserstoffe in möglichst reinem Zustande zu isolieren, wurde noch ein weiteres Quantum (2300 g) Öl fraktioniert wobei zuerst die leichtsiedenden Anteile im Vakuum (13 mm) abgetrieben wurden, der Rest verseift, mit Wasserdampf rektifiziert und ebenfalls im Vakuum fraktioniert. Die dabei erhaltenen Resultate sind in der Tab. 3 angegeben, wobei der mit Wasserdampf nicht flüchtige harzartige Anteil mit 15% anzunehmen ist.

Tabelle 3

	Druck mm	Sdp.	Ausbeute %	D_{20}^{20}	α	n^{20}	E.Z. n. A.
I.	13	46—60°	77,4	—	—	—	—
II.	10	60—80°	1,7	0,8642	+36,92°	1,4768	24,54
III.	„	80—97°	1,6	0,9331	+ 6,07°	1,4885	117,0
IV.	„	97—98°	1,8	0,9796	+ 5,7°	1,4930	208,0
V.	„	98—102°	0,8	0,9581	+10,0°	1,4949	171,0
VI.	„	102—125°	0,8	0,9580	+10,15°	1,4948	160,0
Rest	—	—	0,6	—	—	—	—

Die Fraktion I und II wurden über Natrium destilliert unter Anwendung des Birektifikators von Golodetz; die dabei erhaltenen Destillate besaßen folgende Eigenschaften (Tab. 4).

Tabelle 4.

	Sdp.	Ausbeute %	D_{20}^{20}	α_D	n^{20}	MR. gef.
Ia.	159—162°	41,3	0,8658	+12,48°	1,4740	43,83
IIa.	162—163°	28,4	0,8662	+20,75°	1,4745	44,17
IIIa.	163—165°	0,5	0,8588	+35,54°	1,4752	44,66
IIIb.	165—168°	0,4	0,8564	+45,50°	1,4755	44,75

Da man nach den Konstanten der Fraktion I die Anwesenheit von α-Pinen vermuten durfte, so wurde sie in der üblichen Weise mit Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung behandelt. Das dabei erhaltenes α-Pinen-Nitrosochlorid wurde durch Lösen in Chloroform und Abscheiden mit Methylalkohol gereinigt und schmolz darauf bei 100—101° (unter Zersetzung). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger neutraler Lösung wurde eine Ketosäure erhalten, deren Semicarbazon bei 203—204° schmolz, was ihre Identität mit Pinonsäure bestätigt. Durch diese Derivate ist die Anwesenheit von α-Pinen festgestellt, und zwar hauptsächlich die der d, l-Form mit Beimengung von d-α-Pinen. Die Fraktion II lieferte bei der Oxydation zwei Säuren, deren eine wiederum dasselbe Semicarbazon ergab, die andere bildete aber ein schwer lösliches Natriumsalz, war fest und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 126—127°; daraus muß man auf ihre Identität mit Nopinsäure schließen. Es war sehr bemerkenswert, daß diese Fraktion, die bei 162—163° siedete und nach allen Konstanten dem β-Pinen gleich schien, rechtsdrehend war. Zur näheren Untersuchung wurden 700 g dieser Fraktion mit alkalischer wäßriger Kaliumpermanganatlösung nach Wallach oxydiert. Das Natriumsalz der dabei gewonnenen Säure wurde durch Krystallisation von den Salzen der Pinonsäure getrennt, und nach Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure die freie Nopinsäure aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Säure war 30 g, und sie zeigte den richtigen Schmelzpunkt bei 126,5—127°. Da bei der Bildung

der Nopinsäure kein Umschlag der Drehungsrichtung zu erwarten war, so sollte sie ebenfalls rechtsdrehend sein, falls wir d-β-Pinen in der Fraktion gehabt haben. Tatsächlich konnte die Säure als rechtsdrehend erkannt werden; sie zeigte $[\alpha_D] = +17{,}00^0$ in alkoholischer Lösung bei $c = 25{,}42$. Weitergehende Oxydation der Nopinsäure sollte uns Nopinon liefern, das in diesem Falle linksdrehend sein sollte. Dieses Keton wurde nach Wallach durch Oxydation von Nopinsäure mit Kaliumpermanganat in stark saurer Lösung erhalten, und zwar lieferten 12 g Nopinsäure 4 g Nopinon, das den Erstarrungspunkt -3^0 und Schmelzpunkt 0^0 bis $+1^0$ aufwies. Das Produkt war optisch aktiv und zwar in erwartetem Sinne, es zeigte $\alpha_D = -18{,}16^0$ und $[\alpha_D] = -18{,}35^0$ in ätherischer Lösung bei $c = 24{,}61$. Mit Semicarbazid in alkoholisch-wäßriger Lösung wurde ein Semicarbazon erhalten, das aus Alkohol umkrystallisiert bei 187—188° schmolz. Die Analyse ergab folgende Resultate:

5,480 mg gaben 1,010 ccm N bei 20° und 770 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
N 21,53	21,27 %

Zum Vergleich haben wir l-β-Pinen aus Ysopöl ausfraktioniert und die bei 160—165° siedende Fraktion ganz in der gleichen Weise behandelt. Die Fraktion besaß folgende Konstanten:

$$D_{20}^{20} = 0{,}8670; \quad \alpha_D = -18{,}20^0; \quad n^{20} = 1{,}4775.$$

Aus 90 g dieser Fraktion wurden 4 g Nopinsäure vom Schmp. 126,5—127° und $[\alpha_D] = -15{,}40^0$ in alkoholischer Lösung bei $c = 23{,}27$ erhalten. Das Nopinon, welches bei der Oxydation der Nopinsäure resultierte, zeigte den Erstarrungspunkt etwa -3^0, den Schmelzpunkt -1 bis $\pm 0^0$ und das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +18{,}37^0$ in ätherischer Lösung bei $c = 19{,}09$. Das Semicarbazon zeigte den Schmelzpunkt 187—188°. Bei einer Mischprobe der Semicarbazone aus l- und d-Nopinon wurde keine Schmelzpunktdepression beobachtet. Folgende Tab. 5 zeigt in anschaulicher Weise die Konstanten des β-Pinens und seiner Derivate.

Tabelle 5

	β-Pinen				
	Sdp.	D	α_D	n	MR.
Nach Literaturangaben . . .	163—166°	0,8650—0,8675	−19,24—22,5°	1,4724—1,4755	ca. 44,23
l-β-Pinen aus Ysopöl . . .	160—165°	0,8670	−18,20°	1,4775	44,37
d-β-Pinen aus Ferula Badra-Kema	162—163°	0,8662	+20,75°	1,4745	44,17
d-β-Pinen aus „Sulfat-Terpentinöl“ [1]	167—168°	0,8656	+ 6,57°	1,47436	44,23
Terpen aus „Sulfat-Terpentinöl“ [2]	163—165°	0,8628	+ 7,70°	—	43,96

	Nopinsäure		Nopinon		
	Schmelzpunkt	$[\alpha_D]$	Schmelzpunkt	α_D	Semicarbazon
Nach Literaturangaben . . .	126°	−15,64°	ca. 0°	+18,48°	187—188°
l-β-Pinen aus Ysopöl	126,5—127°	−15,40°	−1—0°	+18,37°	187—188°
d-β-Pinen aus Ferula Badra-Kema	126,5—227°	+17,0	−0+1°	−18,35°	187—188°
d-β-Pinen aus „Sulfat-Terpentinöl“ [1]	123°	—	—	—	—
Terpen aus „Sulfat-Terpentinöl“ [2]	keine Oxysäure	—	—	—	—

[1]) Halse und Dedichen, Ber. **50**, 613 (1917).

[2]) Aschan, Chem. Zentralbl. **1919**, II, 284.

Hieraus kann man mit Sicherheit schließen, daß im Öl von Ferula Badra-Kema die rechtsdrehende Modifikation des β-Pinens vorliegt, dadurch ist zugleich bewiesen, daß d-β-Pinen in ätherischen Ölen vorkommt.

Die Versuche, in dem Öl Camphen nachzuweisen, verliefen negativ. In den Fraktionen IIIa und IVb konnte man die Anwesenheit eines monocyclischen Terpens vermuten, nämlich von d-Limonen. Dafür würde das Fallen des spezifischen Gewichts sowie das Ansteigen des Drehungsvermögens und der Molekularrefraktion bei dieser Fraktion sprechen. Bei der Behandlung mit HCl in Eisessiglösung lieferte sie trans-Dipentendichlorhydrat (Schmp. 50°). Der Versuch, ein krystallinisches Tetrabromid zu erhalten, hatte ein negatives Ergebnis, obwohl die Bromaddition normal verlief; 4,3 g der Fraktion addierten 10,5 g Brom, was der Bildung eines Tetrabromids entsprechen würde.

Bei der Untersuchung der höher siedenden Fraktion IV (Tabelle 3) wurde durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Alkoholate, die bei 5 stündigem Erwärmen der Fraktion mit Natrium auf 40—50° erhalten waren, ein Alkohol isoliert, dessen Konstanten nach der Verseifung und Reinigung folgendermaßen ermittelt wurden:

$$D_{20}^{20} = 0{,}9801; \quad \alpha_D = +1{,}2^\circ; \quad n^{20} = 1{,}4935.$$

Die Oxydation mittels Chromsäure zeigte, daß in dem Alkohol keine primäre OH-Gruppe anwesend ist, da unter den Oxydationsprodukten kein Aldehyd nachgewiesen werden konnte. Ebensowenig konnte ein krystallinisches Phenyl- oder Diphenylcarbamat des betreffenden Alkohols erhalten werden.

Die Fraktionen V und VI schienen ein Keton zu enthalten, da laut der quantitativen Bestimmungen nach Nelson[1]) etwa 30% dieser Fraktionen aus carbonylhaltigen Verbindungen bestanden. Ein gut definierbares Semicarbazon konnte nicht gewonnen werden. Brom, zu einer Lösung von 4,8 g dieser Fraktionen in 5 ccm Eisessig zugesetzt, verursachte eine intensiv blaue Färbung; im ganzen wurden 13,5 g Brom addiert. Wegen Mangel an Material konnte die Substanz nicht identifiziert werden.

[1]) Nelson, Journ. Ind. Eng. Chem. **1911**, 588.

Außer diesen Produkten enthielt das Öl eine Säure, die bei 114—116° schmolz. Diese Säure, ebenso wie Essig-, Butter- und iso-Valeriansäure, wurde in den Verseifungslaugen qualitativ nachgewiesen.

Aus dieser Untersuchung gewannen wir die Überzeugung, daß d-β-Pinen auch aus natürlichen Quellen erhalten werden kann, und zwar enthält das ätherische Öl von Ferula Badra-Kema (Ferula galbaniflua), einer Pflanze, die nicht weit von der afghanischen Grenze gesammelt wurde, dieses Terpen in Mengen bis 30%. Außer d-β-Pinen sind in diesem Öle d,l-, α- und d-α-Pinen (etwa 40%), d-Limonen (etwa 1,5%), ein nicht näher definierter Alkohol (etwa 3%) und ein Keton (etwa 1%) anwesend.